



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кызыл
2020

ФГБОУ ВО «ТУВИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

Учебное пособие

КЫЗЫЛ
2020

УДК 691
ББК 38.3я73
Ф48

Печатается по решению Учебно-методического Совета
Тувинского государственного университета

**Физико-химические методы исследования
строительных материалов:** учебное пособие/сост. Б. К. Карасал, Н. М. Биче-оол. – Кызыл: Изд-во ТувГУ, 2020. - 129 с. –
Текст: непосредственный.

В учебном пособии представлены основные физические и химические методы исследования строительных материалов. Рассмотрены физические методы по определению механических и физических свойств строительных материалов. Приведены методы по исследованию химического, минерального и фазового составов материалов, а также физико-химические методы для изучения структуры и долговечности строительных материалов.

Приведены современные приборы и установки для исследования эксплуатационных характеристик строительных материалов.

Описаны основные положения и сути физико-химических методов исследования.

Учебное пособие предназначено для бакалавров, магистрантов, аспирантов направления подготовки «Строительство» и специалистов предприятий по производству строительных материалов.

Рецензенты:

1. **А.С. Сандан**, к.т.н., доцент кафедры «Общеинженерные дистанции» Тувинского государственного университета.
2. **Серге А.К.**, гл. инженер Центра по проектированию и обследованию зданий и сооружений

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	6
1.1. Определение истинной плотности	6
1.2. Определение средней плотности	7
1.3. Определение пористости	8
1.4. Определение прочности	10
1.5. Определение водопоглощения	13
1.6. Определение морозостойкости	13
1.7. Определение сопротивления удару	16
1.8. Определение истираемости	17
1.9. Определение теплопроводности	19
2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	23
2.1. Основные методы химического анализа	23
2.2. Основы качественного химического анализа	24
2.3. Основы количественного химического анализа	27
2.3.1. Гравиметрический (весовой метод анализа)	28
2.3.2. Методы гравиметрического анализа	30
2.3.3. Выполнение гравиметрического анализа при определении химического состава	32
2.3.4. Определение содержания оксидов в химическом составе строительных материалов	38
3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВОВ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	49
3.1. Рентгенофазовый анализ	49
3.1.1. Теоретические основы	49
3.1.2. Рентгеновские установки	51
3.1.3. Методы и съемки рентгенограмм	54
3.1.4. Расшифровка рентгенограмм	58
3.2. Термический анализ	64
3.2.1. Сущность метода	64
3.2.2. Установки термического анализа	66
3.2.3. Расшифровка термограмм	68

4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	74
4.1. Оптическая микроскопия.....	74
4.1.1. Микроскопы и препараты.....	75
4.1.2. Определение характеристик материалов	77
4.2. Электронная микроскопия.....	84
4.2.1. Методы исследования	85
4.2.2. Приготовление препаратов.....	86
4.2.3. Исследование материалов.....	90
5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА И ХАРАКТЕРИСТИК ДИСПЕРСНОСТИ МАТЕРИАЛОВ	94
5.1. Ситовый анализ сыпучих материалов	95
5.2. Седиментационный анализ (пипеточный метод)	98
5.3. Лазерные анализаторы	101
5.4. Определение удельной поверхности тонкодисперсных материалов	
6. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ РАЗМЕРОВ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
6.1. Определение деформации бетонных изделий при твердении	110
6.2. Дилатометрический метод для определения линейных и объемных изменений керамических изделий при обжиге	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	114
ЛИТЕРАТУРА	115
ПРИЛОЖЕНИЯ	117

ВВЕДЕНИЕ

Все строительные материалы и изделия должны соответствовать требованиям Государственных стандартов (ГОСТ), разработанных на основе новейших достижений науки и техники. В ГОСТах даются определение, назначение, классификация материалов, технические требования, хранение и транспортировка материалов.

Испытание строительных материалов также регламентируется ГОСТами и на их основе разрабатывается методика и методы определения свойств материалов.

Определение свойств строительных материалов играет большое значение в повышении качества, долговечности, сохранности и экономичности строительных изделий и конструкций.

Большое значение в определении качества строительных материалов играет отбор проб, которые должны быть усредненными. Средней пробой называется не большое количество материала, соответствующее по своему химическому составу, размерам, физико-химическим свойствам всей партии материала. Величина партии и средней пробы определяется ГОСТами или ТУ.

Разработка современных конкурентноспособных и качественных строительных материалов, изделий и конструкций требует изучений и исследований их свойств, которые определяются с применением современных физических и химических методов исследования.

С помощью таких методов удается всесторонне и глубже изучить и исследовать свойства и строение материалов. На основе полученных данных разрабатываются прогрессивные инновационные технологии изготовления качественных строительных материалов, а также находить способы повышения их долговечности.

1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

При исследовании строительных материалов определяют их физические и механические свойства, характеризующие состояние материалов. Свойства строительных материалов делятся на физические и механические[1].

К физическим свойствам относятся истинная плотность, объемная масса (средняя плотность) и пористость, а также другие физические свойства, определяющие отношение материала к воде и тепле. К гидрофизическим свойствам относятся водопоглощение, морозостойкость, водостойкость и гигроскопичность, к теплофизическим свойствам относятся теплопроводность, огнеупорность, термическое расширение и теплоемкость.

К механическим свойствам строительных материалов относятся прочность, твердость, истираемость и ударная вязкость[2].

Необходимо понимать, что свойства строительных материалов зависят от их структуры. Под структурой материала подразумевают взаимное расположение, формы и размеры частиц материала, наличие пор, их размер и характер.

1.1. Определение истинной плотности

Истинная плотность — это масса единицы объема материала в абсолютном состоянии, т.е. без пор и пустот. Данная характеристика определяется по формуле:

$$\gamma = \frac{m}{V};$$

где m — масса материала, г;

V — объем материала, см³.

Известно, что даже природные камни имеют внутри поры. При определении истинной плотности принимается условие, что все внутренние поры заполнены материалом.

Определение истинной плотности материалов производится по следующей методике. Исходный материал измельчают и просеивают через сито с размерами ячейки 0, 14 мм. Высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при

температуре 105-110 °С. Из полученного порошка отбирают пробу (ровно 100 г). Для определения истинной плотности измельченных материалов применяют объеммер Ле-Шателье, который представляет собой колбу с воронкой в верхней части и расширением в средней части. Ниже и выше расширения нанесены две черты, объем между которыми составляет 20 см³. Объеммер заполняют до нижней риски водой. Отвешивают пробу измельченного материала 100 г. с точностью до 0,01 г. Затем небольшими порциями порошок всыпают так, чтобы в шейке объеммера не могли образовываться пробки. Материал всыпают до тех пор, пока уровень жидкости не достигнет верхней черты (риски), что будет соответствовать абсолютному объему материала 20 см³. Остаток порошка взвешивают и по разности весов до и после опыта определяют массу порошка в объеммере. Истинную плотность рассчитывают с точностью до 0,01 г/см³ по формуле:

$$\gamma = \frac{m_1 - m_2}{V};$$

где m_1 – масса порошка до высыпания, г;

m_2 – масса порошка до высыпания, г;

V – объем засыпанного порошка, равный объему колбы между верхней и нижней метками и равный 20 см³.

Материал измельчают чтобы исключить пор. Кроме того, при всыпании порошка между твердыми частицами не образуются поры. Практически на дне колбы формируется абсолютно плотный материал[3].

1.2. Определение средней плотности

Средняя плотность – это масса единицы объема материала в естественном состоянии. Эту характеристику иногда называют объемная масса. Определяется по формуле:

$$\gamma_0 = \frac{m}{V};$$

где m – масса материала, г;

V – объем в естественном состоянии, см³.

Средняя плотность от истинной плотности отличается тем, что в случае истинной плотности масса материала больше, так как считается, что поры заполнены частицами тела.

Соответственно масса материала в случае истинной плотности больше, чем при определении средней плотности.

При определении средней плотности желательно использовать образцы материала правильной геометрической формы[4].

Средняя плотность материалов определяется по следующей методике:

Для определения средней плотности изготавливают образцы в форме куба, параллелепипеда и цилиндра. Образцы высушивают в сушильном шкафу при температуре 105-110 °С. Далее при помощи штангенциркуля измеряют размеры сторон с точностью до 0,01 см и определяют объем изделий. Массы образца с точностью до 0,01 г. Затем среднюю плотность материала определяют по выше указанной формуле.

В случае применения цилиндрического образца, объем определяется по формуле:

$$V = \frac{\pi * d^2 * h}{4};$$

где π (пи) = 3,14;

d – диаметр образца, см;

h – высота образца, см.

Диаметр и высоту образца определяют как среднее арифметическое из пяти измерений. Величину средней плотности вычисляют как среднее арифметическое трех значений.

1.3. Определение пористости

Пористость – это степень заполнения объема материала порами. В зависимости от природной основы и условий образования пористость строительных материалов колеблется от 1 до 95 %. Пористость является важной характеристикой структуры материала.

Понятие «пористость» включает две основные характеристики материала – геометрическую и структурную. Геометрическая характеристика пористости – это общий объем пор, т.е. пористость, размер пор и их общая удельная поверхность.

Структурная характеристика пористости – это форма и характер пор. Форма пор зависит от вида твердой фазы, т.е. каркаса (зернистый, ячеистый и волокнистый). По характеру поры бывают закрытые, открытые, сообщающиеся [5].

Пористость строительных материалов определяют разными методами.

На основе истинной плотности (γ) и объемной массы (γ_0) расчетным методом пористость определяется по формуле:

$$П = \left(1 - \frac{\gamma_0}{\gamma}\right) * 100\%$$

Необходимо отметить, что для сыпучих строительных материалов сначала определяют пористость гранул (одной частицы), а затем пустотность всего сыпучего материала.

Наиболее точным методом определения пористости материалов является ртутная порометрия, где под большим давлением ртуть вдавливаются в микро и макро поры материала и соответственно определяется диаметр пор и их общий объем.

Более точные данные пористости не органических строительных материалов получаются при исследовании структуры изделий с помощью электронной микроскопии. Более подробно данные методы исследований приведены в соответствующих разделах настоящего пособия.

Значение пористости различных строительных материалов представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Физические свойства строительных материалов

Наименование	Истинная плотность, г/см ³	Средняя плотность, г/см ³	Пористость, %
Гранит	2,72	2,60-2,68	1-3
Известняк	2,62	2,40-2,60	2-10
Мрамор	2,66	2,50-2,65	2-6
Кирпич полнотелый	2,60	1,60-1,80	10-18
Кирпич пустотелый	2,60	0,75-1,45	20-60
Бетон тяжелый	2,66	2,20-2,45	10-10
Бетон легкий	2,60	0,50-1,80	15-70
Стекло оконное	2,72	2,72	0
Деревянный брус	1,14	0,50-0,75	45-70
Пластмассы	1,44	0,70-1,10	10-30
Сталь	7,6	7,6	0

1.4. Определение прочности

Прочность – это способность материала сопротивляться разрушению под действием внутренних напряжений, вызванных внешними силами. В зависимости от условий работы строительные материалы испытывают напряжения на сжатие, растяжение, изгиб и срез [6].

Прочность строительных материалов характеризуется пределом прочности при сжатии, изгибе и растяжении, ее определяют путем испытания специальных образцов в лаборатории на гидравлических прессах и разрывных машинах. На рис. 1 и 2 приведен лабораторный пресс для определения прочности материала при сжатии и изгибе, а также при растяжении.

Для определения предела прочности при сжатии образцы материала подвергают действию сжимающих внешних сил и доводят до разрушения. Испытуемые образцы должны иметь правильную геометрическую форму (куб, параллелепипед, цилиндр). Образцы должны иметь размеры согласно требований ГОСТа на конкретный вид строительных материалов. Например, при испытании природных камней образец должен иметь размеры 50х50х50 мм; бетонные образцы 150х150х150 мм. Для гипсовых вяжущих изготавливают образцы-балочки размерами 160х40х40 мм.

Перед испытанием образцы очищают щеткой, обмеряют размеры с точностью до 1 мм и определяют площадь образца. При определении прочности материала образец – кубик устанавливают на нижнюю плиту пресса по центру (рис. 1). Верхнюю плиту опускают на образец и закрепляют его. Включая пресс, дают на образец нагрузку, величина которой постепенно растет и доводит до разрушения. Электронная приставка пресса показывает максимальную нагрузку при разрушении и делает расчет прочности материала и показывает прочность в мегаПаскалях. Если простой гидравлический пресс, который фиксирует только конечную разрушающую силу, то предел прочности при сжатии материала определяется по формуле:

$$R_{сж} = \frac{P}{A}; \text{ где}$$

P – разрушающая сила, кг; A – площадь образца, см^2 .

Предел прочности определяют не менее чем на трех образцах, принимая за окончательный результат среднее арифметическое только тех показаний, которые отличаются друг от друга не более чем на 15%.

Предел прочности при изгибе определяют по следующим формулам:

$$R_{\text{изг}} = \frac{3Pl}{2bh^2}; \text{ где}$$

l – пролет между опорами, см;

b и h – ширина и высота поперечного сечения образца, см.

Предел прочности при растяжении определяется по формуле:

$$R_{\text{раст}} = \frac{P}{A};$$



Рис. 1. Гидравлический пресс МГ-100 с приставкой



Рис. 2. Разрывная машина

Необходимо отметить, что физическое состояние материала оказывает большое влияние на прочность. Выявлено, что увлажненные материалы имеют гораздо меньше прочность, чем сухие материалы. Изменение прочности материала при увлажнении учитывается коэффициентом размягчения k_p .

Данный показатель определяется как деление предела прочности водонасыщенного образца $R_{вн}$ к прочности сухого материала $R_{сух}$.

$$k_p = \frac{R_{вн}}{R_{сух}};$$

Если k_p будет меньше 0,8, то такой материал считается неводостойким.

1.5. Определение водопоглощения

Водопоглощение – это способность материала впитывать и удерживать в порах воду. Вода заполняет открытые поры, поэтому по водопоглощению можно судить об открытой пористости материала. Чтобы определить водопоглощение материала, его образцы высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105 °С, охлаждают на воздухе, взвешивают, укладывают в один ряд на подставках в сосуд с водой так, чтобы слой воды над образцом был не меньше 2 см, и оставляют на 48 часов.

После этого образцы вынимают из воды, обтирают и взвешивают. Затем снова погружают в воду на 24 часа и вновь взвешивают. Разница между результатами взвешивания не должна превышать 1%. Опыт повторяют до приобретения образцом постоянной массы.

Водопоглощение, %, определяют по формулам:

$$B_m = \frac{m_{\text{нас}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} * 100,$$

$$B_v = \frac{m_{\text{нас}} - m_{\text{сух}}}{V_{\text{сух}}} * 100,$$

где B_m - водопоглощение по массе, %;

B_v -водопоглощение по объему, %;

$m_{\text{нас}}$ – масса насыщенного образца, г;

$m_{\text{сух}}$ – масса сухого образца, г.

Соотношение между водопоглощением по объему и массе равно средней плотности:

$$\frac{B_v}{B_m} = \frac{m_1 - m}{V} / \frac{m_1 - m}{m} = \frac{m}{V} = \rho_0$$
$$B_v = B_m \cdot \rho_0$$

1.6. Определение морозостойкости

Морозостойкость – это способность материала выдерживать попеременное замораживание и оттаивание в насыщенном водой состоянии. Вода, находящаяся в порах материала, при замораживании увеличивается в объеме примерно на 10%. Воздействие попеременного замораживания и оттаивания подобно многократному воздействию повторной

растягивающей нагрузки, что ведет к усталости материала и его разрушению. Морозостойкость материала зависит от пористости и водопоглощения. Плотные материалы - материалы с замкнутыми порами обладают высокой морозостойкостью. От морозостойкости в большой мере зависит долговечность материалов в сооружениях. Количественной оценкой морозостойкости служит количество циклов попеременного замораживания и оттаивания, которое выдерживают образцы без признаков разрушения [7].

При этом материал считается выдержавшим испытание, если:

- образцы не имеют видимых повреждений – трещин, выкрашиваний;

- потеря массы составляют $<5\%$;

- потеря прочности на сжатие $<25\%$;

По наибольшему количеству циклов назначается марка материала по морозостойкости: 15, 25, 35, 50, 100...500.

Марка по морозостойкости назначается с учетом вида конструкции, условий ее эксплуатации, климатических характеристик. Так, ограждающие конструкции зданий (керамические кирпичи и камни, силикатный кирпич, легкие бетоны) имеют морозостойкость 15, 25, 35; бетон для аэродромного и дорожного строительства – 100, 200; гидротехнический бетон – 500.

Для испытания на морозостойкость применяют морозильную камеру, обеспечивающую достижение и поддержание температуры до $-20 \pm 2^\circ\text{C}$. Только в этом случае возможно замерзание воды в тончайших порах и капиллярах материала.

Образцы для испытания должны иметь установленную форму и размеры: бетонные кубы, кирпич и т.п. При испытании щебня или гравия масса пробы должна быть не менее:

- 1,0 кг – для фракции от 5 до 10 мм;

- 1,5 кг – для фракции св. 10 до 20 мм;

- 2,5 кг – для фракции св. 20 до 40 мм;

- 5,0 кг – для фракции св. 40 до 70 мм;

Образцы очищают, при необходимости промывают, высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу и

взвешивают (m), помещают в металлический сосуд с водой, имеющий температуру $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, на 48 часов и доводят до полного водонасыщения (до постоянной массы). Затем образцы помещают в морозильную камеру, доведя температуру в камере до $-18 \pm 2^\circ\text{C}$. Продолжительность цикла замораживания в камере должна составлять 4 часа. Затем образцы извлекают из камеры, опускают в ванну с водой с температурой $20 \pm 5^\circ\text{C}$ и выдерживают до полного оттаивания. Далее циклы повторяют.

После 15,25 и каждых последующих циклов (в соответствии с требованиями ГОСТов для испытуемого материала) образцы высушивают до постоянной массы, осматривают и взвешивают (m_1). Пробу щебня (гравия) высушивают до постоянной массы и просеивают через контрольное сито, на котором она полностью оставалась перед испытанием.

Потерю массы, %, вычисляют по формуле:

$$\Delta m = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100$$

где m – масса высушенного образца (пробы) до испытания, г;

m_1 – масса высушенного образца (пробы) после испытания, г.

За результат принимают среднее арифметическое значение трех (для щебня, гравия-двух) параллельных испытаний.

Морозостойкость материала можно оценить показателем снижения прочности K_c (ΔR) после испытания стандартных образцов на морозостойкость:

$$K_c(\Delta R) = \frac{\overline{R'_{сж}}}{R_{сж}}$$

где $\overline{R'_{сж}}$ – среднее арифметическое значение предела прочности образцов после испытания на морозостойкость, МПа (кгс/см^2);

$R_{сж}$ – среднее арифметическое значение предела прочности образцов до испытания на морозостойкость, МПа (кгс/см^2);

За результат принимают среднее арифметическое трех определений.

1.7. Определение сопротивления удару

На сопротивление удару испытывают те каменные материалы, которые в процессе эксплуатации в конструкциях подвергаются динамическим нагрузкам, например в конструкции полов промышленных зданий, в дорожных покрытиях. Испытание на удар природных каменных материалов осуществляют на копре (рис. 3), который состоит из массивной металлической опоры, переходящей внизу в стальную наковальню 1 массой около 50 кг. На опоре вертикально закреплены две направляющие штанги 2, по которым, свободно перемещаясь, движется стальная баба 3 массой 2 кг. Удар бабы по образцу 5, установленному на наковальне, производится через подбабок 4, имеющий внизу сферическую поверхность диаметром 1 см; этой сферической поверхностью надбабок соприкасается с образцом в центре его верхней плоскости.

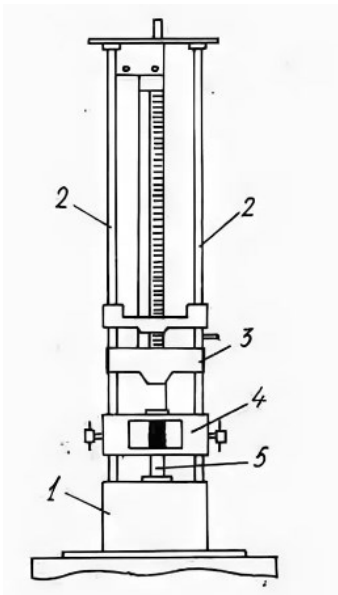


Рис. 3. Копре для испытания цилиндрических образцов на удар

Наверху опоры установлен электродвигатель, который с помощью троса поднимает рамку с бабой, причем благодаря специальному устройству с выдвигающимися штифтами достигается автоматическое разъединение с бабой, в результате чего последняя свободно падает с заданной высоты на подбабок и через него передает удар на испытуемый образец. Для подсчета высоты падения бабы вдоль опоры установлена мерная стальная линейка с сантиметровыми делениями.

Для испытания изготавливают из горной породы цилиндрические образцы диаметром и высотой 25 мм. Образец устанавливают на наковальню копра и прижимают подбабком точно по центру. Удары должны приходиться в центр верхней плоскости образца. Первый удар наносят с высоты 1 см, второй – с 2 см, третий – 3 см и т. д. до разрушения образца, т. е. до появления в образце первой трещины. Показателем сопротивления удару служит номер удара, предшествующего разрушению. Например, если первая трещина появилась от 21-го удара с высоты 21 см, то считают, что сопротивление материала удару равно 20. За окончательный результат принимают среднее арифметическое трех определений.

Каменный материал признается хорошо сопротивляющимся удару при показателе, равном 16 и выше, и плохо сопротивляющимся удару при показателе, равном 8 и ниже.

1.8. Определение истираемости

Истираемостью называют способность материала изменяться в объеме и в массе под действием истирающих усилий. Испытанию подвергают природные каменные материалы, применяемые для устройства полов, лестничных ступеней, тротуаров и др. Образцы должны быть правильной геометрической формы, высотой не менее 5-7 см, площадью не менее 40-50 см². В случае меньшей высоты образец наклеивают на деревянную пластинку для получения требуемой общей высоты в 5-7 см.

Образцы высушивают в сушильном шкафу при $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ до постоянной массы, взвешивают на технических весах с

точностью до 0,1 г, измеряют штангенциркулем площадь образца, который будет подвергаться испытанию.

Для определения истираемости применяют специальные приборы- круги истирания (рис. 4). Прибор состоит из чугунного диска 1, который вращается на вертикальной оси со скоростью 22 об/мин. Частота вращения фиксируется имеющимся счетчиком. Над диском имеются два зажимных приспособления 2 для закрепления в них испытуемых образцов 3. Оси зажимов находятся на расстоянии 22 см от центра диска. С помощью специального приспособления образец прижимают к поверхности круга с силой 6Н на 1 см² площади образца. Над диском на станине укреплены два бачка 4 для автоматической подачи истирающего порошка и два бачка для воды, которая необходима в случаях испытания влажных образцов. У зажимов установлены щетки для сметания в железный кожух истираемого материала. В качестве истирающего порошка применяют наждак или корунд крупностью около 0,5 мм. Расход истирающего порошка должен быть 20 г/мин.

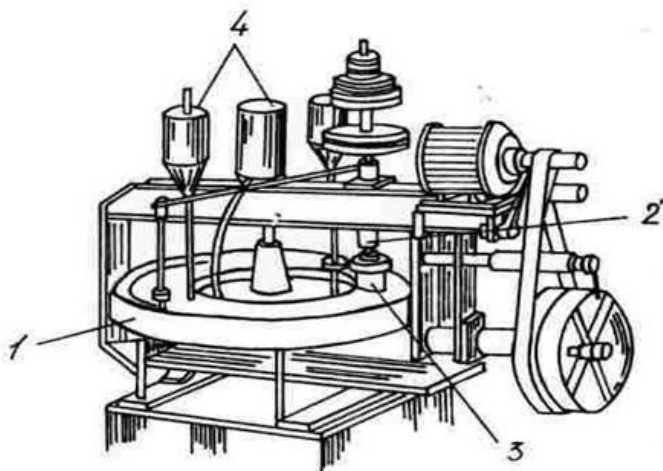


Рис. 4. Прибор для испытания каменных материалов на истирание

После 250 оборотов или 500 м пути, проделанного образцов по диску, круг автоматически выключается, образец вынимают из обоймы, очищают от пыли, взвешивают, опять вставляют в захваты и продолжают испытание. Вторично дают диску сделать 250 оборотов и снова взвешивают образцы. Общий путь образца должен быть не менее 1000 м, а при большой разнице потерь в массе между первым и вторым испытаниями необходимо продолжить испытание еще на 500-1000 м. Затем производят подсчет сопротивления истиранию, для чего потерю массы образца в граммах (за 1 км пути) относят к 1 см^3 или 1 см^2 поперечного сечения образца.

Показатель истирания (г/см^2)

$$R_{\text{ист}} = (m - m_1)/S_1$$

где m – масса образца до истирания, г; m_1 – масса образца после истирания, г; S – площадь истирания, см^2 .

За окончательный результат истиранию принимают среднее арифметическое из ряда определений, полученных для двух образцов. Истираемость некоторых материалов характеризуется следующими значениями, г/см^2 : гранит – 0,22, кварцит – 0,10, известняк – 1,44, песчаник – 1,00, базальт – 0,23.

1.9. Определение теплопроводности

Теплопроводность λ характеризуется количеством теплоты, которое проходит (при одностороннем тепловом потоке) через единицу площади слоя материала толщиной в единицу длины в течение единицы времени при разности температур поверхностей слоя в 1°C .

Методы определения теплопроводности делятся на 2 группы: первая основана на принципе измерения стационарного теплового потока. Общий принцип измерения теплопроводности в стационарных условиях состоит в определении значения теплового потока Q , проходящего через опытный образец заданных размеров и перепада температур Δt на изотермических поверхностях, расстояние между которыми точно известно.

Вторая группа методов основана на принципе нестационарного теплового потока. Основной тепловой параметр по этому методу – температуропроводность a ($\text{м}^2/\text{с}$), которая характеризует скорость распространения температуры в

теле и зависит от теплопроводности λ , удельной теплоемкости C_p и средней плотности $\rho_{\text{ср}}$.

Основным методом определения теплопроводности строительных материалов является измерение стационарного теплового потока (первый метод).

Согласно данного метода температура высушенных образцов может подниматься до 700 °С. По этому методу определяется теплопроводность изделий до 2,3 Вт/(м °С).

Испытуемые образцы - пластины размером 250х250 мм, толщиной 10-50 мм - изготавливают в формах или вырезают из изделий. Поверхности образцов должны быть плоскими и параллельными. Толщину образца измеряют с погрешностью до 0,1 мм в четырех местах по периметру и вычисляют как среднее арифметическое значение результатов всех измерений.

При испытании волокнистых, сыпучих, мягких и полужестких материалов отобранные образцы помещают в рамку размером 250х250х50 мм. Рамку выполняют в зависимости от температуры горячей поверхности образца из дерева, пластмассы, асбестового картона или керамики. Плотность испытуемого образца должна быть равномерна по всему объему и должна соответствовать средней плотности материала. Сушку образцов перед испытанием до постоянной массы производят при температуре, не вызывающей изменений структуры материала.

Установка для определения теплопроводности состоит из термостатированных верхней и нижней металлических плит размером 250х250 мм, при помощи которых создают и поддерживают заданную температуру на поверхности образца, измерителя теплового потока (тепломера), располагаемого между образцом и нижней термостатированной плиткой, четырех термопар для измерения температуры на поверхности образца (по две на каждую сторону), кожуха толщиной 50 мм из теплоизоляционного материала (рис. 5).

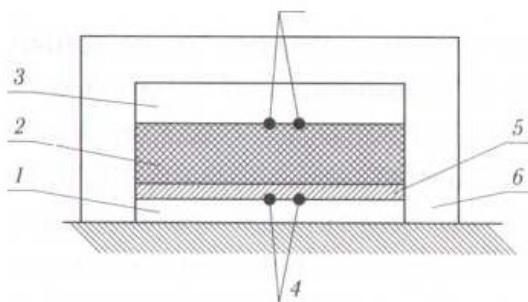


Рис. 5. Схема прибора для определения теплопроводности строительных материалов: 1,3-термостатированные плиты; 2 - образец; 4 - термопары; 5 - тепломер; 6 - кожух

Для термостатирования металлических плит в интервале температур от -30 до $+15^{\circ}\text{C}$ применяют термоэлектрические батареи С-1 с источником питания ВСП-33; в интервале $15-80^{\circ}\text{C}$ - жидкостные ультратермостаты УТ-16У; в интервале $80-700^{\circ}\text{C}$ - автоматически регулируемый электронагреватель с милливольтметром типа МР-64-02. Для регистрации показаний тепломера и термопар установку комплектуют потенциометром с пределами измерения $0,1 - 100$ мВ при относительной погрешности не более $2,5\%$.

При испытании образец укладывают на тепломер и прижимают верхней термостатированной плиткой. В зависимости от заданной температуры испытаний устанавливают температуру верхней и нижней термостатированных плит. Перепад температур на поверхностях образца выбирают близким к перепаду в условиях эксплуатации испытуемого материала, но не менее 5°C .

Через 2 ч после включения установки каждые 30 мин фиксируют показания тепломера. Если три последовательных измерения дают отклонения не более 5% их среднего значения, то испытание считают законченным, снимают показания термопар и установку выключают. Теплопроводность X ($\text{Вт}/(\text{м К})$) вычисляют по формуле:

$$\lambda = \frac{q\delta}{t_{\text{в}} - t_{\text{н}}}$$

где q - плотность потока теплоты через образец, Вт/м² (q получают умножением показаний тепломера в последнем замере на его градуировочный коэффициент); δ - толщина образца, м; $t_{\text{в}}$, $t_{\text{н}}$ - температуры верхней и нижней поверхностей образца, °С ($t_{\text{в}}$ и $t_{\text{н}}$ вычисляю как среднее значение показаний двух термопар, находящихся на одной стороне образца).

2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Основные методы химического анализа

Большинство строительных материалов представляют собой естественные и искусственные смеси нескольких химических соединений, состоящих из оксидов. Практически все строительные материалы содержат оксиды.

Поэтому изучение и разработка методов разделения веществ на элементарные оксиды, что выполняется проведением качественных и количественных химических анализов [8].

Качественный анализ выявляет наличие в веществе определенных элементов, а количественный анализ определяет количество оксидов в веществе.

Структура – это порядок расположения атомов и их химической связи в кристаллической решетке или молекуле исследуемого вещества. Определение качественного и количественного химического состава вещества проводят методами химического анализа. При этом необходимо, чтобы вещество и его составные части обладали химическими и физическими свойствами. Эти свойства позволяют обнаружить, измерить количество и установить структуру веществ.

Качественный анализ предшествует количественному. Химические методы исследования используют только химические реакции, которые показывают аналитические вещества, участвующие в реакциях, -реагентами. С помощью таких реакций, ион вещества проводят в новое соединение, и судят о наличии данного иона в веществе. Например: глину обрабатывают раствором соляной кислоты. Если в результате реакции раствор глины щипит с выделением газа, то это свидетельствует о наличии карбоната в глинистой породе.

Каждая аналитическая реакция должна сопровождаться видимым аналитическим эффектом – образованием осадка, выделением газа, изменением цвета, появлением запаха.

Для определения химического состава материалов их разделяют на элементарные оксиды с использованием их физических и физико-химических свойств, таких как испарение, растворение, адсорбция.

Для разделения веществ применяют хроматографические и экстракционные способы.

Физические методы исследования основаны на существовании зависимости между химическим составом материала и физическими свойствами. В этих методах изучают тепловые, оптические и другие свойства, а затем делают выводы о составе вещества. К физическим методам исследования относятся спектральный анализ, люминесцентный анализ.

Физико-химические методы исследования основаны на изучении физических явлений, происходящих при протекании химических реакций. Физико-химические методы анализа применяют для фиксирования окончания аналитической реакции, которые определяют по изменениям оптических, электрохимических и других свойств среды.

В химических методах эффект анализа наблюдается визуально.

В химических и физико-химических методах применяют реагенты, приборы и аппараты, регистрирующие изменения свойств.

По типу химических реакций, используемых в анализах, различают кислотно-основные, комплексообразовательные, окислительно-восстановительные и осадительные методы анализа.

2.2. Основы качественного химического анализа

Химические аналитические реакции можно выполнять **сухим** и **мокрым** способом. К реакциям, выполняемым сухим способом, относятся лирохимические реакции окрашивания пламени солями некоторых металлов. Например, ионы K^+ окрашивают пламя в фиолетовый цвет, ионы Ca^{2+} - в красный, ионы Na^+ - в желтый цвет, ионы Ba^{2+} - в зеленый.

Большинство реакций при выполнении химического анализа выполняет мокрым способом. Вещества сначала переводят в раствор, затем в качественную реакцию. Реакции, протекающие в растворах, сопровождаются различными аналитическими эффектами: выпадением или растворением осадка, образованием кристаллов, изменением окраски, выделением газов, экстракций окрашенных веществ.

Растворителями при этом служат вода, растворы щелочей. Чаще всего приходится иметь дело с растворами электролитов. Реакции, выполняемые мокрым способом, идут между ионами в растворе. С помощью таких реакций открываются ионы и по их наличию судят о присутствии конкретного элемента.

При химическом качественном анализе аналитические реакции должны иметь **чувствительность**, что влияет на точность реакций.

Чувствительность реакции зависит от многих условий, поэтому реакции должны выполняться в определенных условиях, зависящих от свойств исследуемого вещества:

- 1) при определенной температуре
- 2) при определенной ионной силе раствора
- 3) при определенном значении pH среды
- 4) при достаточной концентрации открываемого иона в растворе

Чувствительность реакций определяет возможность обнаружения вещества или иона в растворе.

Если реакция выполняется при малой концентрации открываемого иона в растворе, то такая реакция называется чувствительной, если при большой, – то малочувствительной. Чувствительность реакций характеризуется двумя показателями: открываемым минимумом (m) и минимальным разбавлением (c).

Открываемый минимум – это минимальное количество вещества в микрограммах, которое может быть обнаружено с помощью данной реакции. Выражается в микрограммах ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$).

Минимальное разбавление – это минимальная концентрация вещества в растворе, при которой еще можно обнаружить ион с помощью данной реакции. Часто пользуются предельным разбавлением D – величиной, обратной минимальному разбавлению: $D = \frac{1}{c}$; Минимальное разбавление выражают в виде отношения массы вещества к объему раствора.

Предельное разбавление означает – в каком объеме раствора (в см^3) должен содержаться 1 г вещества, чтобы реакция была заметна.

Чувствительность реакции характеризуют также показателем чувствительности pH , представляющим собой отрицательный обратный десятичный логарифм минимального разбавления.

Реакция тем чувствительнее, чем меньше ее открываемый минимум и минимальное разбавление и больше предельное разбавление. Чувствительность реакций связана с типом реакций и эффектом. В таблице 1.2 приведена чувствительность основных методов качественного анализа.

Таблица 1.2.

Методы качественного химического анализа

Методы анализа	Фиксируемый параметр	Открываемый минимум, мкг
Осадочные реакции	Осадок	8
Цветные реакции	Окраска	0,2
Кристаллические реакции	Форма и цвет кристаллов	0,1
Растирание	Окраска смеси	5
Капельные реакции	Осадок, цвет	0,1
Экстракционные реакции	Окраска экстракта	1
Получение перлов	Окраска перла	10
Окрашивание пламени	Окраска пламени	1
Спектральный анализ	Линии спектра	0,01
Люминесцентный анализ	Цвет люминесценции	0,001

Чувствительность можно повысить, если увеличить концентрацию вещества в растворе, например с помощью выпаривания, ионного обмена, экстракцией вещества растворителем, соосаждая с коллектором.

При исследовании смесей веществ и различных материалов используют **дробный** и **систематический анализ**. Дробным называется анализ, когда каждый ион открывает в произвольной последовательности в отдельных порциях раствора с помощью специфических реакций.

При систематическом анализе каждый ион открывает лишь после того, как открыты и удалены все другие ионы, мешающие открытию данного иона. Систематический анализ предусматривает разделение смесей групповыми реагентами, позволяющими отделить группу веществ, и проводить их обнаружение после разделения или выделения.

Например: чтобы анализировать смесь на присутствие Ba^{2+} и Ca^{2+} , сначала открывают Ba^{2+} реактивом K_2CrO_4 и удаляют Ba^{2+} , а затем открывают Ca^{2+} реактивом $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

В элементах кроме ионов еще имеются катионы, которые являются главными в химических реакциях. Поэтому их используют в химических анализах. Все катионы можно обнаружить дробными реакциями. При исследовании минералов, пород и строительных материалов применяют систематический анализ на основе классификации катионов.

Все катионы элементов делятся на группы, где группа элементов с определенным реактивом при определенных условиях дает сходные реакции. Для катионов приняты классификации: сульфидная, кислотно-основная и аммиачно-фосфатная.

2.3. Основы количественного химического анализа

При исследовании строительных материалов в основном выполняют количественный химический анализ, с помощью которого определяется содержание того или иного оксида и элемента в материале. При этом особую важность имеют правильность и воспроизводимость анализа.

Существуют три основных принципа количественных определений:

1. Измерение физических свойств веществ или продуктов их химических реакций. Из физических свойств используют плотность, цвет, электропроводимость, интенсивность окраски раствора, которая пропорциональна количеству вещества.
2. Измерение количества продукта химической реакции вещества с реагентом (по массе осадка или объему газа).
3. Измерение объема реагента, израсходованного на химическое взаимодействие с определенным веществом. Зная концентрацию

и объем реагента, по закону эквивалентов рассчитывают концентрацию или массу определяемого вещества.

Результаты количественного анализа должны быть точными и правильными: К аналитическим реакциям при количественном анализе предъявляют следующие требования:

1. Реакция должна быть стехиометричной и результат реакции должен отражать количество анализируемого вещества.
2. Реакции должны быть выраженным и устойчивым эффектом.
3. Применяют растворы реагентов с точной концентрацией
4. Строго соблюдать точность процедуры (не менее 0,1 г).
5. Перед проведением измерений необходимо провести калибровку мерной посуды и приборов.
6. Результаты анализов подвергают математической обработке.

Если содержание определяемого вещества определяют по массе продукта реакции, то метод анализа называют гравиметрическим или весовым.

Если количество вещества определяется по объему реагента израсходованного на взаимодействие с этим веществом, то этот метод называется титриметрическим или объемным.

Основной операцией гравиметрического анализа является взвешивание на аналитических весах.

2.3.1. Гравиметрический (весовой) метод анализа.

При гравиметрическом методе анализа из навески исследуемого вещества получают осадок, который взвешивают. Гравиметрические методы основаны на законах сохранения массы и постоянства состава веществ.

Образование осадка - основной результат реакций при гравиметрическом методе. Осаждение позволяет разделять вещества. Способность выпадать в осадок зависят от свойств элементов, образующих осадок. Важное значение имеет растворимость соединений. Чем меньше радиус иона элемента, тем больше растворимость вещества. Это объясняется увеличением поляризуемости катионов и возрастанием степени ковалентности связи. Осадки легче образуются при взаимодействии катионов с анионами, имеющими большой радиус и легко поляризующимися. В зависимости от формы и

размера частиц осадки делятся на кристаллические и аморфные. Свойства осадков определяются их химическим составом, размером и формой частиц.

Гранулометрические характеристики определяют скорость осаждения и созревания осадка и скорость фильтрации раствора. Чтобы анализ был точным и прошел быстро, необходимо полное осаждение веществ в виде кристаллов. Процесс осаждения осадков состоит из 2-х стадий: образование центра кристаллов и наращивание массы кристаллов. Ионы, из которых образуется осадок, сольватированы молекулами растворителя.

Если центров кристаллизации образуется много, то образуется много мелких кристаллов. При малой кристаллизации кристаллы вырастают крупными, но в небольшом количестве. Количество центров кристаллизации зависит от степени перенасыщенности раствора и увеличивается при ее возрастании. Перенасыщенность раствора Π выражается формулой:

$$\Pi = \frac{C_{\text{п}} - C_{\text{н}}}{C_{\text{н}}}; \text{ где}$$

$C_{\text{п}}$ – концентрация перенасыщенного раствора

$C_{\text{н}}$ – концентрация насыщенного раствора

В более перенасыщенном растворе образуется большое количество центров кристаллизации, из которых нарастает осадок с мелкими кристаллами. Если осаждение идет медленно, то образуются крупные кристаллы.

На процесс образования осадков влияют многие факторы. Повышение температуры увеличивает растворимость веществ и это приводит к увеличению размера кристаллов. Концентрация растворов реагирующих веществ должна быть оптимальной. Вещества с повышенной растворимостью образуют крупные кристаллы. Спорность взаимодействия реагентов оказывает значительное влияние на размер частиц осадка. При быстром смешивании растворов реагентов образуется много мелких кристаллов. Постепенное добавление одного реагента к другому вызывает образование крупнокристаллического осадка. Время формирования осадка

при его увеличении приводит к растворению мелких кристаллов и наращиванию за их счет крупных. Образование аморфных осадков связано с явлением коллоидообразования.

2.3.2. Методы гравиметрического анализа

Существуют следующие методы гравиметрического анализа: методы отгонки; методы выделения; методы осаждения.

1. **Методы отгонки.** Применяют в нескольких модификациях: а) определяемое вещество отгоняют из смеси и образовавшийся отгон взвешивают; б) определяемое вещество отгоняют, поглощают каким-либо поглотителем, по прибавке к массе определяют количество отгона; в) определяемое вещество отгоняют из точной навески, после окончания отгонки навеску снова взвешивают и по разнице в массе определяют количество отгона. Методом отгонки определяют гигроскопическую влагу различных строительных материалов: глины, портландцемента, песка

Пример: определить влажность глины, если масса навески до высушивания $m_1 = 10$ г, а после высушивания при $105-110^\circ\text{C}$ - $m_2 = 9$ г.

Разница в массе навески до высушивания и после составляет:

$$m_1 - m_2 = 10 - 9 = 1 \text{ г.}$$

Влажность глины W рассчитывается по формуле:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100\% = \frac{10 - 9}{10} * 100\% = 10\%$$

Методом отгонки определяются потери при прокаливании (п.п.п.), содержание воды в кристаллогидрате.

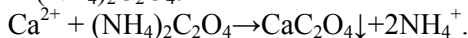
2. **Метод выделения.** В этих методах определяемый компонент количественно выделяют из анализируемого вещества в чистом виде и взвешивают на аналитических весах. Пример: определить содержание золы в твердом топливе. Навеска топлива $m_1 = 10$ г. После сжигания топлива получена масса золы $m_2 = 0,3$ г. Процентное содержание золы в твердом топливе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{m_2}{m_1} * 100\% = \frac{0,3}{10} * 100\% = 3\%.$$

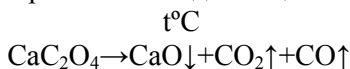
3. Метод осаждения. В методе осаждения количественный анализ проводят по массе осадка, образовавшегося в результате реакции вещества с каким-либо реагентом. Осадок отделяют фильтрованием, промывают, высушивают, если нужно – прокаливают и взвешивают.

Пример. Определить содержание Ca^{2+} в минерале.

Взяли 10 г минерала, растворили, и катион Ca^{2+} осадили оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$:



Осадок CaC_2O_4 промыли, высушили и прокалили. При этом оксалат кальция перешел в оксид кальция:



Образовавшийся оксид кальция CaO взвесили и масса осадка составила 5 г. Определяем содержание Ca^{2+} в CaO :

Ca^{2+} - CaO

$$40 \text{ г} - 56 \text{ г} \quad x_1 = \frac{5 \cdot 40}{56} = 3,57 \text{ г}.$$

$$x_1 - 5 \text{ г}$$

Точно такая же масса Ca^{2+} содержится в 10 г минерала:

$$3,57 \text{ г} - 10 \text{ г} \quad x_2 = \frac{3,57 \cdot 100}{10} = 35,7 \text{ \%}.$$

$$x_2 \text{ г} - 100 \text{ г}$$

При прокаливании многие осадки изменяют свой состав. Поэтому различают осаждаемую и весовую форму осадка. Осаждаемая форма – это то соединение, которое осаждают из раствора. Весовая форма – то соединение, которое взвешивается после прокаливании. И осаждаемая и весовая форма должны отвечать определенным требованиям. Так, желательно, чтобы осаждаемая форма была труднорастворимой, чтобы осадок был крупнокристаллический, и осаждаемая форма легко переходила в весовую форму. Весовая форма должна быть устойчивой на воздухе, состав ее должен отвечать определенной химической формуле, и содержание определяемого компонента в ней должно быть как можно меньше, тогда и погрешности скажутся

меньше. В ряде случаев, например, при осаждении Ba^{2+} серной кислотой, состав осаждаемой ($BaSO_4$) и весовой форм одинаков.

2.3.3. Выполнение гравиметрического анализа при определении химического состава

Выполнение химического анализа строительных материалов достаточно длительный и трудоемкий процесс. Для его проведения нужны приборы, химическая посуда и оборудование.

Приборы, посуда и оборудование. Для выполнения химического анализа из приборов нужны весы аналитические, ступки, тигели, щипцы и другие. К числу химической посуды для химического анализа относятся бюксы, воронки, стеклянные палочки, стаканы, эксикаторы, промывочная посуда и другие. К оборудованию относятся сушильный шкаф, лабораторная печь, автоклавы, прессы и формы для изготовления образцов и другие.

Аналитические весы должны иметь точность до 0,001г, т.е до 1 мг. При этом желательно чтобы весы были электронные.

Ступки нужны для измельчения и истирания исследуемого материала.

Тигели фарфоровые и металлические платиновые нужны для прокаливания (обжиг) веществ. Их температура плавления более 1700°C. Лучшие всего использовать фарфоровые тигели, так как платина образует сплавы со свинцом, оловом, серебром, мышьяком и золотом. Иногда платина, соединяясь с углеродом, становится хрупкой.

Щипцы тигельные используют для помещения тигля в печи.

Химическая посуда (бюксы, стаканы, цилиндры, колбы, воронки, палочки, эксикатор и другие виды посуды) должна быть из жаростойкого стеклапирекса, которое отличается большой химической устойчивостью. Стаканы лучше брать из химически стойкого стекла. Стаканы лучшие брать из химически стойкого стекла. Объемы от 50 до 1000мл. Для взятия навески пробы или вещества берут часовое стекло. Воронки стеклянные для фильтрования могут быть самого разного объема и диаметрам. Стеклянные палочки длиной не

менее 100 мм и диаметром от 2 мм. Эксикаторы могут иметь объем от 500 мл до 5000 мл. Для промывки проб используют набор специальной посуды для промывки осадков.

Сушильные шкафы лучше всего лабораторные объемом более 10 л и температурой до 350°C.

Лабораторные печи должны иметь температуру обжига до 1350°C.

Прессы применяют для изготовления образцов, и принцип действия гидравлический. Еще применяют пресс-формы для изготовления малых образцов.

Калькуляторы нужны для обработки результатов анализа.

Отбор проб для анализа. Пробы для анализов бывают первичные, лабораторные и аналитические. Лабораторную пробу берут из первичной, а аналитическую из лабораторной. Период отбором первичной пробы определяют ее представительность, т.е. соответствие состава пробы среднему составу анализируемого материала, так как многие материалы неоднородны по химическому составу.

Пробы твердых и сыпучих материалов отбирают из родных мест упаковки так, чтобы были захвачены наружные и внутренние слои материала. Массу проб определяют по размерам частиц. Желательно, чтобы в пробе были средние частицы, если крупные и мелкие в незначительном количестве.

Отобранную представительную первичную пробу материала измельчают, перемешивают и сокращают до размера лабораторной пробы. Сокращение производят квартованием (деление по диагонали на четыре части). Две противоположные части отбрасывают. Масса пробы зависит от содержания определяемого вещества и чувствительности методики анализа. Обычно, масса представительной пробы не менее 200 г, а масса лабораторной пробы около 20 г. Пробы хранят в закрытых сосудах.

Взвешивание. Производят на аналитических весах. Оптимальная масса гравиметрической формы для кристаллических осадков составляет 0,5 г, для аморфных – 0,1–0,3 г. Если осаждаемая форма отличается по массе от исходной навески, то необходимо производить расчет навески

анализируемого материала. Расчет ведут по уравнению реакции. Если состав осаждаемой и весовой формы совпадает, то используют аналитический фактор - отношение молярных масс:

$$F = mM(F)/nM(B) \text{ (г)}, \quad (2)$$

где m и n - стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Ошибка при взвешивании не должна превышать допустимой погрешности всего определения в целом. Так как погрешность обычно составляет десятые доли процента, то можно принять, что ошибка при взятии навески должна быть не более 0,1%. Отсюда следует, что небольшие навески необходимо брать на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой. Большие навески (10 г и более) можно брать на технических весах с точностью до 0,01 г.

Навески взвешивают в бюксе или на часовом стекле. Поместив, например, на часовое стекло нужное количество анализируемого вещества, точно взвешивают стекло с веществом. После этого навеску осторожно пересыпают в стакан, и часовое стекло с оставшимся крупинками вещества снова взвешивают. По разности обоих взвешиваний находят взятую навеску. Можно, однако, сначала точно взвесить пустой бюкс или пустое часовое стекло. После этого в пустой бюкс или пустое часовое стекло помещают нужное количество анализируемого вещества и снова точно взвешивают. Разность обоих взвешиваний дает величину взятой навески.

Растворение навески. Навеску помещают в стакан и растворяют или в дистиллированной воде или в другом подходящем растворителе. При медленном растворении навески стакан подогревают на асбестовой сетке или водяной бане. Если исследуемое вещество не растворяется в воде, то для растворения навески применяют или кислоту, или "царскую водку", или сплавляют со щелочами. Полученный раствор нейтрализуют, осаждают мешающие вещества и отфильтровывают. Осадок промывают водой до полного вымывания необходимого вещества. Фильтраты объединяют.

Осаждение. Для осаждения подбирают реагент-осадитель, который позволил бы произвести наиболее полное

осаждение. При этом учитывается произведение растворимости осадка, которое должно быть не меньше $1 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-10}$.

При гравиметрическом определении соединений бария в качестве осадителя следует брать серную кислоту. Для осаждения используют реагенты, позволяющие получать осадки гидроксидов, карбонатов, сульфатов, сульфидов, оксалатов, фосфатов металлов. Осадитель должен быть летучим и при неполной промывке осадка при прокаливании его легко удалять и не вызывать ошибок. Поэтому для осаждения часто используют соединение аммония: NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4Cl .

Для количественного осаждения осадка необходимо выполнить ряд условий. Осадок должен обладать минимальной растворимостью. Осаждение кристаллических осадков необходимо вести из подогретых и разбавленных растворов, осадки в этом случае укрупняются.

Аморфные осадки осаждают из концентрированных растворов, при этом происходит их уплотнение. Осадитель необходимо добавлять медленно, перемешивая раствор стеклянной палочкой.

Кристаллические осадки оставляют на некоторое время для созревания, при этом кристаллы укрупняются. Аморфные осадки отфильтровывают и промывают сразу после осаждения. Чтобы облегчить фильтрование аморфных осадков, после осаждения добавляют 100 см^3 воды или раствор легко удаляющегося электролита, содержащего одноименные ионы для уменьшения растворимости осадка. Осаждение лучше проводить из подогретых растворов, так как при этом происходит коагуляция коллоидных частиц, укрупняются частицы коллоидных осадков, у кристаллических осадков образуются более крупные кристаллы. Для уменьшения растворимости осадка перед фильтрованием раствор с осадком охлаждают. Аморфные осадки осаждают быстро, кристаллические - медленно для укрупнения образующихся кристаллов. Крупные кристаллы легче отфильтровать, промывать.

Фильтрование. Для фильтрования используют стеклянные и бумажные беззольные фильтры. При фильтровании крупнокристаллических осадков используют

стеклянные фильтры, мелкокристаллических и аморфных осадков - бумажные. Бумажные фильтры различают по диаметру и плотности. Наименее плотными являются фильтры с черной и красной лентой на обертке. Фильтры средней плотности имеют белую ленту, а плотные - синюю. Аморфные осадки фильтруют через фильтры с малой плотностью, а кристаллические - средней и большой плотности. Для ускорения процесса фильтрования сначала пропускают через фильтр прозрачную жидкость, затем в стакане промывают осадок, декантируя промывные воды, и стеклянной палочкой с резиновым наконечником осадок полностью переносят на фильтр.

Промывание осадка. Если осадок малорастворим, то его промывают горячей дистиллированной водой. Если осадок частично растворим, то его промывают 1-5%-ным раствором осадителя (если он летуч) или вещества с одноименными ионами. Промывают осадок сначала в стакане, затем несколько раз на фильтре, стараясь при этом, чтобы осадок собрался в вершине обратного конуса фильтра. Непромытый осадок на фильтре оставлять нельзя, он быстро растрескивается. Промывание осадка производят 3-4 раза. Чтобы аморфные осадки не могли перейти в коллоидное состояние, их промывают 2-3%-ным раствором нитрата аммония NH_4NO_3 , который как электролит, препятствует пептизации. В конце промывания промывные воды проверяют на полноту удаления мешающих ионов. Концентрацию примесей остающихся в осадке, можно рассчитать по формуле:

$$C_n = \left(\frac{V_y}{V_y + V_n} \right)^n \cdot C_0$$

где C_0 - концентрация примесей до промывания;

C_n - концентрация примесей после промывания;

V_y - количество промываемой жидкости, удерживаемое осадком;

V_n - количество промывной жидкости, применяемое для одного промывания;

n- число промываний.

Высушивание осадка. Промытый осадок высушивают. Легко разлагающиеся осадки высушивают без нагревания путем последовательной промывки осадка водой, спиртом, эфиром и удаления следов эфира, продувкой сухим воздухом. Высушивание в сушильном шкафу при температуре 90-105°C используют для осадков, разлагающихся нестехиометрично при более высоких температурах, и с целью повышения массы осадка и увеличения точности анализа. Воронку с промытым осадком накрывают смоченным дистиллированной водой листком фильтровальной бумаги, но не беззольным фильтром. Выходящие за края воронки концы бумаги плотно прижимают к наружной поверхности воронки, одновременно обрывая их. При этом образуется крышечка, предохраняющая осадок от пыли, движения воздуха. В таком виде воронку с осадком помещают в сушильный шкаф на 20-30 минут, в котором поддерживают температуру 90-105°C, но не выше, так как фильтр может обуглиться и разрушиться. Если осадок не будет прокаливаться в тот же день, то он высыхает при комнатной температуре.

Прокаливание осадка. Применяют при получении либо слабостабильных в химическом отношении осадков таких веществ, как сульфаты, сульфиды, хлориды, либо образовании стабильных весовых форм, например, оксидов металлов и неметаллов. При прокаливании с осадком происходят химические превращения, в результате которых получается стабильная весовая форма.

Температура прокаливания осадков не должна превышать 1100°C, так как дальнейшее повышение температуры может привести к разложению весовых форм вещества. Прокашивают осадки в фарфоровых или платиновых тиглях. При этом необходимо знать массу пустого тигля и иметь уверенность в том, что масса тигля при прокаливании не изменится. Для этого тигель предварительно доводят до постоянной массы, то есть прокашивают в тех же самых условиях, при которых будут прокашивать и осадок. Тигель прокашивают на газовой горелке в течение 15-20 минут, затем помещают в эксикатор для охлаждения.

Во взвешенный тигель осторожно помещают фильтр с осадком. Перенос фильтра с осадком из воронки в тигель

выполняют над листом чистой бумаги и случайно выпавшие частицы осадка стряхивают с бумаги в тигель. Сжигают фильтр в тигле над пламенем газовой горелки, стремясь, чтобы он медленно обугливался, но не горел, во избежание потерь осадка. Тигель с осадком помещают в муфельную печь и прокаливают при определенной температуре в течение 30-40 минут. Если осаждаемая и весовая формы не отличаются друг от друга, то прокаливание ведут при 300-600°C. Если осаждаемая форма переходит в гравиметрическую, то прокаливание ведут при 900-1100°C. Содержание определяемого вещества рассчитывают по формуле:

$$q = aF; C = aF \cdot 100/p; C = aF \cdot 100W/V,$$

где q - масса определяемого вещества;

F - аналитический фактор;

a - масса весовой формы;

p - навеска анализируемого образца;

V - объем анализируемого раствора.

Тигель с осадком после прокалывания охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Процедуру прокалывания и взвешивания повторяют несколько раз, пока осадок не будет иметь постоянную массу.

2.3.4. Определение содержания оксидов в химическом составе строительных материалов.

Химический состав строительных материалов представлен оксидами разных элементов. Для создания прочных и долговечных инженерных сооружений необходимо, чтобы строительные материалы и изделия по всему качеству отвечали условиям работы конструкций. Чтобы судить о качестве строительного материала, необходимо знать его химический состав и свойства, которые определяют на отобранных пробах исследуемых материалов. Содержание оксидов CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 является основным ориентиром, с помощью которого проектируют сырьевой состав. Зная содержание приведенных оксидов, а также основной, кремнеземистый, алюминатный модули и коэффициент насыщения, можно рассчитать минералогический состав материала, который и позволяет

выявить основные свойства. Все химические анализы проводятся в соответствии с ГОСТ 5382-91 «Методы химического анализа».

1. Определение потери при прокаливании (п.п.п.)

Предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель взвешивают около 1 г материала, высушенного при температуре 105-110°C. Тигель с навеской нагревают в муфельной печи до температуры 950-1000°C и выдерживают при этой температуре в течение 30 минут, а затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют при той же температуре по 10 минут до получения постоянной массы.

Потерю при прокаливании (п.п.п.) рассчитывают по формуле:

$$\text{п. п. п.} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_0} 100,$$

где m_1 – масса тигля с навеской цемента или другого вяжущего до прокаливания, г;

где m_2 – масса тигля с навеской цемента или другого вяжущего после прокаливания, г;

где m_0 – масса тигля с навеской цемента или другого вяжущего, г;

2. Определение содержания диоксида кремния в золах

Золы, как правило, смешаны с отходами каменного угля, горючих сланцев и других видов твердого топлива. Поэтому предварительно пробу золы прокаливают до постоянной массы.

Реагенты:

плавень – смесь равных весовых количеств карбоната натрия и карбоната калия;

пероксид водорода, 30%-й раствор;

соляная кислота плотностью $\rho=1,19$ г/см³;

соляная кислота разбавленная 1:1;

желатина, 1%-й раствор свежеприготовленный;

соляная кислота разбавленная (2:98);

роданид аммония, 1%-й раствор;

нитрат серебра, 1 %-й раствор.

Ход анализа. Пробу золы прокаливают до постоянной массы в фарфоровом тигле в муфельной печи при 800 ± 25 °C. После прокаливания золу хранят в эксикаторе с хлоридом кальция. На

аналитических весах взвешивают тигель, в котором будет проводиться сплавление. Затем на аналитических весах берут в этот тигель навеску прокаленной золы массой 0,5 г. На технических весах отдельно взвешивают 3 г плавня. Помещают $\frac{3}{4}$ плавня с золой, сверху засыпают оставшимся плавнем. Тигель помещают в муфельную печь и сплавляют его содержимое при температуре 850-1000°C в течение 20-30 минут. Затем тигель помещают в стакан объемом 200 см³, приливают 40 см³ горячей воды, 2-3 капли пероксида водорода, накрывают часовым стеклом и, приподняв стекло, осторожно небольшими порциями приливают 30 см³ концентрированной соляной кислоты. После полного разложения сплава, о чем можно судить по окончанию выделения пузырьков газа, часовое стекло снимают, обмывают его над чашкой горячей водой, извлекают тигель и обмывают его горячей водой и 5 см³ разбавленной соляной кислоты (1:1). Далее раствор в стакане выпаривают на водяной бане до получения влажных солей. Стакан с содержимым снимают с бани, приливают 10 см³ концентрированной соляной кислоты, перемешивают, нагревают на водяной бане до 70-80°C и приливают 10 см³ свежеприготовленного 1%-го раствора желатины. Раствор тщательно перемешивают находящейся в нем стеклянной палочкой и оставляют на водяной бане при той же температуре в течение 5-10 минут. Затем приливают 40 см³ горячей воды (60-70°C), смывая со стенок стакана прилипшие частицы. Вновь раствор нагревают на водяной бане до 70-80°C и выдерживают при этой температуре до растворения солей. Раствор фильтруют через неплотный беззольный фильтр (белая лента) в мерную колбу объемом 250 см³. Частички кремниевой кислоты, приставшие к стенкам стакана, снимают при помощи увлажненного кусочка фильтра. Осадок на фильтре промывают 5-6 раз разбавленным (2:98) раствором соляной кислоты до отрицательной реакции на ион трехвалентного железа (проба с раствором роданида аммония), а затем горячей водой до отрицательной реакции на ион хлора (проба с раствором нитрата серебра). После того, как фильтрат охладится до комнатной температуры, колбу доливают водой до метки. Если фильтрат не поместился в мерную колбу на 250 см³, его объем можно увеличить до 300 или 350 см³. Сохраняют этот раствор для

определения остальных компонентов. Фильтр с осадком кремниевой кислоты помещают в тигель, в котором проводилось сплавление, подсушивают и озоляют, не допуская воспламенения фильтра, и прокаливают при 1000-1100°C в течение 1 часа, затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание продолжают до постоянной массы.

Содержание диоксида кремния в процентах вычисляют по формуле:

$$\%SiO_2 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m}$$

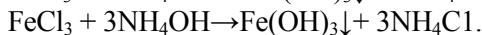
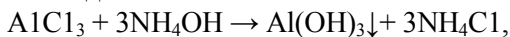
где m_1 - масса тигля после прокаливания, г;

m_2 - масса пустого тигля, г;

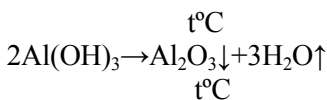
m - навеска золы, г.

3. Определение содержания оксидов алюминия и железа(III) в портландцементе

В фильтрате после отделения кремниевой кислоты алюминий и железо находятся в виде хлоридов $AlCl_3$ и $FeCl_3$. В результате обработки фильтрата аммиаком соли алюминия и железа переходят в осадок:



При прокаливании гидроксидов они превращаются в оксиды:



Однако сильное прокаливание неблагоприятно для Fe_2O_3 , так как может образоваться магнитный оксид железа Fe_3O_4 , что влечет за собой занижение результатов анализа.

Реагенты:

хлорид алюминия, х.ч.;

аммиак, 25%-й водный раствор;

нитрат аммония, 2%-й раствор;

кислота азотная плотностью $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$, х.ч.;

уротропин (гексаметиленetetрамин), 20%-й и 0,5%-й водные растворы;

аммиак водный, 20%-й раствор;

кислота соляная плотностью $\rho=1,19$ г/см³ и ее раствор 1:4;
метиленовый красный (индикатор), 0,2%-й спиртовой раствор;
нитрат серебра, 1%-й раствор;
бумага конго.

Ход анализа

а) Анализ с помощью раствора аммиака.

После отделения кремниевой кислоты одну пятую часть фильтрата сохраняют для определения содержания оксида серы(IV) - SO_2 . К оставшемуся фильтрату прибавляют 5 г хлорида аммония и кипятят в течение 1-2 минут. Осаждают железо и алюминий в виде гидроксидов раствором аммиака в присутствии нескольких капель раствора метиленового красного до изменения окраски индикатора и до появления слабого запаха аммиака. Нагревают до кипения и фильтруют через фильтр диаметром 9 см (красная лента). Осадок на фильтре промывают горячим 2%-ым раствором азотнокислого аммония NH_4NO_3 до удаления ионов Cl^{1-} (проба с 1%-м раствором $AgNO_3$). Фильтр с осадком помещают во взвешенный тигель, озоляют и прокаливают в течение 30-40 минут при температуре 1000°C. Тигель с осадком после прокаливания охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до достижения постоянной массы (каждое по 10 минут). Содержание суммарного количества полуторных оксидов в цементе вычисляют по формуле:

$$Al_2O_3 + Fe_2O_3 = \frac{(m_1 - m_2)V}{m \cdot V_1} 100$$

где m_1 - масса тигля после прокаливания, г;

m_2 - масса пустого тигля, г;

m — навеска цемента, г;

V - объем всего фильтрата после отделения кремниевой кислоты, см³;

V_1 - объем фильтрата, взятый для определения суммарного содержания полуторных оксидов, см³,

б) Анализ с помощью раствора уротропина.

Одну пятую часть фильтрата после отделения кремниевой кислоты сохраняют для определения оксида серы(IV) - SO_2 . Оставшийся фильтрат нагревают до кипения, слабо кипятят раствор в течение 1-2 минут после чего

Бросают в колбу кусочек бумаги конго и нейтрализуют аммиаком до начала ее покраснения. 20%-й раствор аммиака добавляют небольшими порциями, тщательно перемешивая все время содержимое колбы. После этого добавляют несколько капель соляной кислоты (1:4) до перехода цвета бумаги конго в сиреневый, приливают 20 см³ 20%-го раствора уротропина выдерживают его в течение 10 минут при температуре 80°C, избегая его кипения. Как только осадок скоагулирует (через 5-10 минут), его отфильтровывают теплым 0,5%-м раствором уротропина до исчезновения реакции на ион Cl^- . Фильтрат с промывными водами переносят в мерную колбу на 250 см³ и сохраняют для определения содержания кальция и магния. Осадок с фильтром переносят во взвешенный тигель, озолотят без воспламенения и прокалывают в муфельной печи в течение 30-40 минут при температуре 1000°C, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют по 10 минут до достижения постоянной массы.

4. Определение оксида кальция в силикатах

После разложения навески силиката соляной кислотой, отделения кремниевой кислоты и полуторных оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 , в фильтрате определяют весовым методом содержание CaO во взятом силикате. Ионы кальция осаждают в виде оксалата кальция. Осаждение ведут так же, как и при определении кальция в доломитизированных известняках. Осадок CaC_2O_4 кристаллический, поэтому при его осаждении необходимо соблюдать следующие условия: а) осаждение вести из разбавленного раствора разбавленным раствором осадителя – оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; б) прибавлять раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ медленно, по каплям; в) перемешивать раствор стеклянной палочкой, чтобы избежать сильных местных перенасыщений; г) осаждение вести из горячего раствора горячим раствором осадителя - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, так как при нагревании мелкие кристаллы растворяются и образуются крупные кристаллы. После прибавления осадителя дают созреть осадку, для чего исследуемую смесь оставляют стоять несколько часов. При созревании образуются крупные кристаллы CaC_2O_4 , которые легко отфильтровываются и быстро отмываются от примесей. После созревания осадок фильтруют через неплотный фильтр

(белая лента) Промывание осадка на фильтре ведут разбавленным раствором (2%-ым) оксалата аммония, что способствует уменьшению растворимости осадка.

Реагенты:

оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ - насыщенный раствор;

оксалат аммония — 2%-й раствор;

нитрат серебра — 1%-й раствор.

Ход анализа. Нейтральный или слабоаммиачный фильтрат с промывными водами, оставшимися после отделения SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , собирают в мерную колбу вместимостью 250 см^3 , доводят водой до метки и отбирают анализ пипеткой 50 см^3 в две параллельные пробы. Пробы подкисляют концентрированной уксусной кислотой до розовой окраски индикатора метилового красного, нагревают до кипения и прибавляют 70-80 см^3 4%-го раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. В осадок выпадает CaC_2O_4 , а ионы магния остаются в растворе. Осадок созревает в течение 4 часов. После 4 часов стояния осадок CaC_2O_4 отфильтровывают и промывают 2%-ым раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ до удаления ионов Cl^- . Фильтраты с промывными водами собирают отдельно в химические стаканы вместимостью 500 см^3 для определения содержания магния.

Фильтр с осадком помещают в предварительно доведенный до постоянной массы тигель, подсушивают, озоляют на маленьком пламени и прокаливают до постоянной массы при 1000-1100°C.

Содержание оксида кальция в процентах вычисляют по формуле:

$$\text{CaO} = \frac{m_{\text{CaO}} \cdot 100 \cdot 100 \cdot 5 \cdot 5}{m(100 - W)}$$

где m_{CaO} - масса весовой формы CaO , г;

m - масса навески, г;

5 и 5 - коэффициенты разбавления;

W - содержание воды в силикате, %.

5. Определение оксида магния в силикатах

Содержание оксида магния в силикатах можно определить весовым методом, осаждая ионы магния в виде $\text{MgNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$, последующем прокаливании осадка и взвешивании весовой формы - пирофосфата магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Реагенты:

гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 - 1Н раствор;

аммиак - 10%-й водный раствор;

фенолфталеин (индикатор) - 0,2%-й спиртовой раствор.

Ход анализа. К фильтрату с промывными водами после осаждения оксалата кальция приливают 40-50 см³, 1Н раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 и нагревают до кипения. К горячему раствору добавляют несколько капель индикатора фенолфталеина и 10%-й водный раствор аммиака до появления малиновой окраски:



Стакан с осадком оставляют для созревания на несколько часов. После этого осадок отфильтровывают, промывают холодной дистиллированной водой до тех пор, пока не будут удалены ионы Cl^- . Осадок высушивают и прокаливают в муфельной печи точно так же, как и при определении магния в доломитизированных известняках.

Содержание MgO в силикатах в процентах вычисляют по формуле:

$$\% \text{MgO} = \frac{m_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot F \cdot 100 \cdot 100 \cdot 5 \cdot 5}{m(100 - W)}$$

$m_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$ – масса прокаленного осадка пирофосфата магния, г;

F – фактор пересчета, равный $2M_{\text{MgO}}/M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$

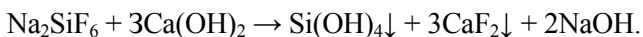
m – навеска силиката, г;

5 и 5 – коэффициенты разбавления;

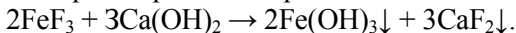
W – содержание воды в силикате, %.

6. Известковый метод определения суммы щелочных металлов в силикатах

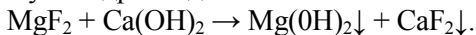
Исследуемый силикат разлагают плавиковой кислотой (без серной кислоты) и выпаривают досуха. При выпаривании большая часть кремния удаляется в виде тетрафторида кремния SiF_4 . Щелочные металлы остаются в виде кремнефтористых солей, а остальные - в виде фтористых солей. Остаток после выпаривания обрабатывают водой и гидроксидом кальция. При этом кремнефтористые соли щелочных металлов превращаются в гидроксиды:



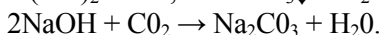
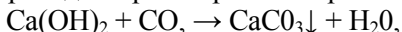
Фториды алюминия, железа и других металлов осаждаются в виде нерастворимых гидроксидов:



MgF_2 мало растворим в воде, но $\text{Mg}(\text{OH})_2$ растворяется еще меньше, так как $P_{\text{MgF}_2}=6\cdot 10^{-9}$, а $P_{\text{Mg}(\text{OH})_2}=6\cdot 10^{-12}$. Поэтому магний также образует гидроксид:



Таким образом, после обработки остатка избытком $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе остаются только гидроксиды щелочных металлов и небольшое количество гидроксида кальция. Остаток, содержащий нерастворимые гидроксиды, CaF_2 и избыток $\text{Ca}(\text{OH})_2$, отфильтровывают. В фильтрат при нагревании пропускают диоксид углерода, при этом осаждается карбонат кальция, а щелочи переходят в растворимые карбонаты:



Небольшой осадок CaCO_3 отфильтровывают. В фильтрате определяют щелочные металлы. При определении весовым методом раствор подкисляют соляной кислотой, выпаривают досуха и взвешивают хлориды щелочных металлов. Однако, если в силикате присутствуют сульфаты, то удобнее превращать щелочные металлы не в хлориды, а в сульфаты, для чего фильтрат следует подкислять серной кислотой и прокалить.

Реагенты:

фтороводородная (плавиковая кислота);

гидроксид кальция - насыщенный раствор;

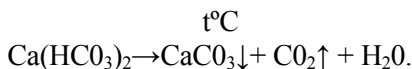
диоксид углерода CO_2 ;

соляная кислота - разбавленный раствор (1:1)

серная кислота - разбавленный раствор (1:5)

Ход анализа 0,5 г тонкоизмельченного силиката переносят в платиновую чашку, приливают 5-6 см плавиковой кислоты HF , перемешивают содержимое чашки платиновым шпателем или проволокой и выпаривают на водяной бане досуха. К сухому остатку приливают 30-50 см³ воды и нагревают, хорошо перемешивая и растирая шпателем осадок. К раствору добавляют несколько капель фенолфталеина и вносят в раствор понемногу свежеприготовленный оксид кальция. Оксид кальция прибавляют до тех пор, пока не получится устойчивая при перемешивании

малиновая окраска фенолфталеина. После этого прибавляют еще около 0,5 г оксида кальция и оставляют стоять на водяной бане около 1-1,5 часа, сильно перемешивая время от времени раствор с избытком СаО. Через 1-1,5 часа раствор фильтруют через неплотный фильтр (белая лента) и промывают осадок горячей водой или водой, содержащей немного гидроксида кальция. В фильтрат пропускают диоксид углерода до заметного обесцвечивания фенолфталеина. При этом образуются кислые углекислые соли кальция и щелочных металлов калия. Для удаления растворимого гидрокарбоната кальция раствор кипятят до нового появления яркой окраски фенолфталеина. Идет реакция:



Раствор охлаждают и отфильтровывают осадок CaCO_3 и промывают его холодной водой. Фильтрат содержит карбонаты Na_2CO_3 и K_2CO_3 . Его обрабатывают избытком соляной кислоты, выпаривают и слабо прокалывают сухой остаток, состоящий из смеси NaCl и KCl . Если силикаты содержат сульфаты, то фильтрат следует обрабатывать серной кислотой, выпарить и прокалить. Тогда сухой остаток будет содержать Na_2SO_4 и K_2SO_4 . Содержание NaCl и KCl или Na_2SO_4 и K_2SO_4 вычисляют по приведенным выше формулам, а затем производят пересчет на сумму $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ или на $\text{Na} + \text{K}$.

Если необходимо определить не только сумму оксидов щелочных металлов, но каждый металл в отдельности, то остаток хлоридов или сульфатов растворяют в воде и осаждают натрий или калий соответствующим реагентом. Второй щелочной металл определяют по разности.

7. Определение кислотостойкости строительных материалов

Для определения кислотостойкости пробу строительного материала измельчают, просеивают через сито №11. Зерна, прошедшие через это сито, высыпают на сито №05 и просеивают. Зерна, оставшиеся на сите №05, промывают водой и сушат в сушильном шкафу при 110°C до постоянного веса. Из этой пробы около 1 г берут навеску, взвешивают ее с точностью до 0,0002 г и помещают в коническую колбу вместимостью 500 cm^3 . При-

ливают 25 см³ серной кислоты с плотностью 1,19 г/см³. Колбу соединяют с обратным шариковым холодильником, помещают на песочную баню, нагревают до кипения и кипятят в течение 1 часа. Затем колбу охлаждают в течение 30 минут до полного исчезновения белых паров над жидкостью и в трубке холодильника и отсоединяют от холодильника. Осторожно, при помешивании стеклянной палочкой приливают 50 см³ воды, после чего внутреннюю трубку холодильника и пробку промывают небольшим количеством воды. Промывные воды собирают в ту же колбу. Чтобы избежать потерь в процессе фильтрования, в колбу прибавляют небольшое количество фильтровальной кашицы, полученной смешиванием одного мелкопорванного беззольного фильтра с небольшим количеством воды. Такое же количество кашицы помещают на дно воронки с фильтром (синяя лента), через который фильтруют содержимое колбы. Колбу споласкивают кипяченой водой, которую фильтруют через тот же фильтр. Осадок на фильтре промывают кипяченой водой до нейтральной реакции промывных вод (проба с метиловым оранжевым). Фильтр с осадком подсушивают, помещают во взвешенный фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают до постоянного веса в муфельной печи в течение 25-30 минут при температуре 1000°C. Охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Кислотостойкость строительного материала в % вычисляют по формуле:

$$\%K = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m}$$

где m_1 - масса тигля после прокаливания, г;

m_2 - масса пустого тигля, г;

m - масса навески, г.

Делают два параллельных определения и берут средний результат, если расхождение между этими определениями не более 0,5%.

3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВОВ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Рентгенофазовый анализ

3.1.1. Теоретические основы

Применение рентгеновского излучения для исследования твердых строительных материалов основано на том, что его длина волны сопоставима с расстоянием между упорядочено расположенными атомами в решетке кристаллов, которая для него является естественной дифракционной решеткой. Сущность рентгеновских методов анализа как раз и заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновых лучей атомными плоскостями в структуре кристаллов [9].

Рентгеновское излучение – это поперечные электромагнитные колебания с длиной волны $10^{-2} - 10^2 \text{ \AA}$ (ангстрем). В рентгеновских трубках для получения излучения используют столкновение электронов, ускоренных под действием высокого напряжения с металлическим антикатодом. Возникающие при этом рентгеновское излучение в зависимости от длины волны разделяют на жесткое [$\lambda \leq 1 \text{ \AA}$] и мягкое [$\lambda > 1 \text{ \AA}$].

Трехмерную решетку кристалла можно представить себе как совокупность параллельных равноудаленных друг от друга атомных плоскостей, образованных расположенными в них атомами. На рис. 3.1 показаны некоторые возможные атомные плоскости в различных типах кубической решетки. Все плоскости, одинаково ориентированные в пространстве, составляют семейство плоскостей, которые характеризуются так называемыми кристаллографическими индексами (или индексами Миллера). Под этими индексами, обозначаемыми в общем случае как hkl , понимаются три простых числа, обратно пропорциональных отрезкам, отсекаемым любой плоскостью данного семейства на кристаллографических координатных осях (x, y, z), и выраженных по каждой оси в соответствующих осевых единицах. Индексы h, k, l получаются, если величины, обратные указанным отрезкам, привести к общему знаменателю,

а затем отбросить его. Координатные оси обычно выбираются так, чтобы они были параллельны ребрам элементарной ячейки (a , b , c), а осевой единицей по каждой оси является соответствующий период идентичности (параметр решетки). Совокупность индексов плоскости, взятая в круглые скобки (hkl), называется символом плоскости. Если плоскость пересекает кристаллографическую ось в отрицательном направлении, над соответствующим индексом ставится знак «минус». Для плоскостей, параллельных какой-либо оси, соответствующий индекс равен нулю (отсекаемый отрезок равен бесконечности).

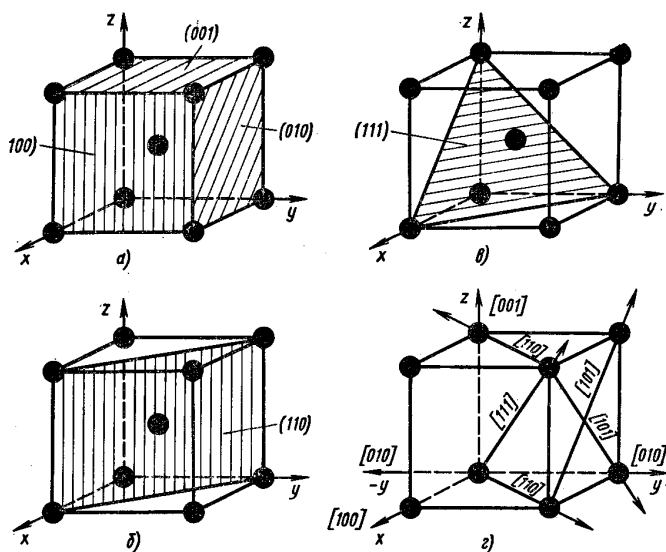


Рис. 3.1. Возможные атомные плоскости в кубической решетке:

Каждое семейство плоскостей с индексами (hkl) характеризуется своим межплоскостным расстоянием d , т. е. расстоянием между двумя соседними параллельными плоскостями (рис.3.2). Межплоскостные расстояния - важнейшие структурные характеристики кристаллического вещества. В сложных решетках, состоящих как бы из нескольких простых, межплоскостное расстояние данного семейства плоскостей равно расстоянию между соседними

параллельными кристаллографически идентичными плоскостями, принадлежащими одной простой решетке. В рентгенографическом анализе межплоскостные расстояния принято выражать как функции индексов (hkl).

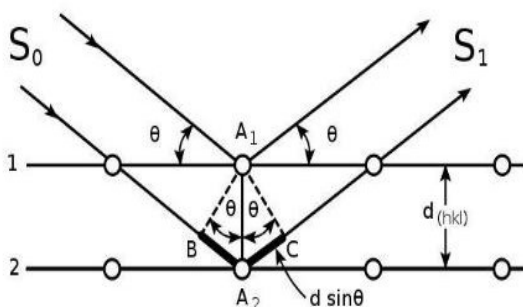


Рис. 3.2. Семейства плоскостей, параллельных оси c , с разными индексами
где d - межплоскостное расстояние, θ – угол скольжения (брегговский угол), n – порядок дифракционного максимума, λ – длина волны.

В основе рентгенографического анализа лежит уравнение Вульфа- Брегга, связывающее угол θ падения или отражения на атомную плоскость рентгеновского луча с его длиной волны λ и величиной межплоскостного расстояния d :

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

где n — целое число (1,2,3 и т. д.), называемое порядком спектра или порядком отражения. Отраженный пучок рентгеновских лучей, который может быть зарегистрирован, возникает лишь в том случае, если будет соблюдаться указанное равенство. Лучи, отраженные во всех других направлениях и под другими углами, не удовлетворяющими уравнению Вульфа - Брегга, взаимно погашаются.

3.1.2. Рентгеновские установки

Все установки для рентгенографического анализа включают в себя две основные части - устройства для генерации

первичных рентгеновских лучей и устройства для регистрации рентгеновских лучей, отраженных от исследуемого образца или прошедших через него. Кроме того, установки в зависимости от их назначения и типа включают также различные вспомогательные приспособления - держатели образцов, устройства для точного измерения углов поворота образца и счетчика (гониометры) и т. д. Для получения первичного рентгеновского излучения используются рентгеновские трубки, входящие в состав рентгеновских аппаратов, представляющих собой устройства для питания рентгеновских трубок. Для регистрации рентгеновских лучей в рентгенографическом анализе применяются в основном два метода; фотографический - с использованием рентгеновских камер, основанный на почернении фотоэмульсии под действием рентгеновских лучей, и дифрактометрический - с использованием счетчиков квантов рентгеновского излучения (рентгеновские установки с использованием подобных счетчиков называются дифрактометрами) (рис. 3.3).

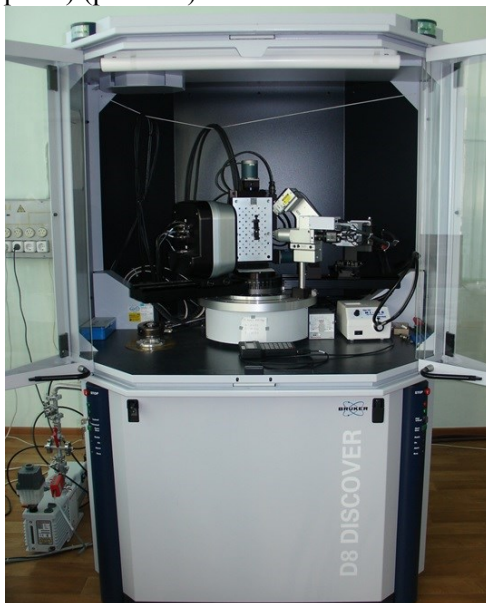


Рис. 3.3. Рентгеновский дифрактометр

Рентгеновские аппараты. Рентгеновские аппараты представляют собой устройства для питания рентгеновских трубок и включают в себя высоковольтный генератор, стабилизаторы напряжения и тока трубки, дополнительные устройства, предназначенные для регулирования и измерения напряжения и тока, систему блокировок, обеспечивающих защиту от высокого напряжения, и т. д.

Аппарат ДРОН. Рентгеновский дифрактометр общего назначения. Употребляется для проведения широкого круга структурных и фазовых исследований поликристаллических материалов (фазовый анализ, изучение текстур, величины напряжений и пр.) и монокристаллов, для рентгеновского анализа под малыми углами, исследований в области низких и высоких температур и т.д. Универсальность аппарата обеспечивается наличием сменных специальных приставок к гониометру, возможностью использования различных схем съемки и методов регистрации дифракционной картины и т.д. В аппарате применяются трубки БСВ -8 и БСВ -9. Максимальное выпрямленное напряжение до 50 кВ при токе 30 мА или до 50 кВ при токе до 60 мА.

Рентгеновские трубки. Одним из наиболее распространенных типов трубок являются запаянные электронные трубки, представляющие стеклянный баллон, в котором создается высокий вакуум порядка 10^{-3} - 10^{-5} Па. Источником пучка электронов служит катод-спираль из вольфрамовой проволоки, накаливаемой током до 2100-2200°С. Под воздействием высокого напряжения электроны с большой скоростью направляются к аноду и ударяются о впрессованную в его торце пластинку - антикатод, изготавливаемый из металла, излучение которого используется для анализа (Cr, Fe, Cu, Mo и пр.). Площадка на антикатоде, на которую падают электроны и которая служит источником рентгеновского излучения, называется фокусом. Трубки изготавливаются с обычным (5-10 мм² и более) и острым (несколько сотых или тысячных долей мм²) фокусом, который может иметь различную форму (круглую, линейную). Поскольку рентгеновское излучение поглощается стеклом. Для их выпуска в баллоне трубки предусмотрены специальные окна из пропускающих

рентгеновское излучение веществ, например металлического бериллия, сплавов, содержащих легкие элементы. Важнейшая характеристика рентгеновских трубок – их предельная мощность - произведение максимального напряжения на анодный ток.

Рентгеновские камеры. Рентгеновские камеры представляют собой устройства для регистрации на фотопленке дифракционной картины, возникающей при взаимодействии первичного пучка рентгеновских лучей с атомами исследуемого вещества. Главные составные части типичной камеры общего назначения, в которой регистрация дифракционной картины осуществляется на узкой полоске фотопленки, свернутой в цилиндр, следующие: корпус камеры в виде металлического цилиндра с опорными установочными винтами; коллиматор, образующий входное отверстие для первичного рентгеновского излучения и состоящий из одной или нескольких диафрагм, вырезающих из потока лучей узкий пучок, падающий на образец; держатель образца и тубус (ловушка), предназначенная для предотвращения рассеяния излучения стенкой камеры, противоположной коллиматору.

В зависимости от назначения и характера исследуемого образца существуют различные конструкции камер. К камерам для исследования монокристаллов относятся, например, камера РКСО для съемки неподвижных монокристаллов в полихроматическом излучении.

3.1.3. Методы и съемки рентгенограмм

Существуют три принципиально различных метода рентгенографического анализа с фотографической регистрацией рентгеновского излучения, в двух из которых - методе порошка поликристаллического вещества и методе вращения монокристалла -используется монохроматическое, а в третьем методе Лауэ -полихроматическое излучение. К разновидности метода вращения относится метод колебания или качания монокристалла. Кроме того, метод вращения и качания можно подразделить на два вида, в одном из которых съемка осуществляется на неподвижную, а в другом - на

перемещающуюся пленку (метод развертки слоевых линий или рентгеногониометрический метод) [10].

Метод порошка (метод Дебая — Шерера). Съемка рентгенограмм (дебаграмм) ведется в камерах с использованием монохроматического рентгеновского излучения и поликристаллических образцов из тонкого порошка в виде цилиндрического столбика (диаметр обычно 0,5-0,8 мм, высота 5-6 мм), плоского шлифа или порошка, наклеенного на подложку. Регистрация рентгеновского излучения осуществляется на узкой полоске фотопленки, свернутой в цилиндр. Рентгеновские лучи отражаются от поликристаллического образца, кристаллы которого расположены хаотически. Причем некоторые из них ориентированы в направлении, удовлетворяющем уравнению Вульфа - Брегга. Рентгеновские лучи, отраженные от этих кристаллов, образуют в пространстве сплошные конические поверхности, в результате пересечения которых с узкой пленкой, свернутой в цилиндр, экспонируются линии, имеющие форму дуг. Для увеличения числа кристаллов, участвующих в отражении, и получения более четкой дифракционной картины образец во время съемки может подвергаться вращению.

Метод вращения монокристалла. При этом методе объектом съемки в монохроматическом рентгеновском излучении является образец в виде монокристалла размером обычно 0,2-1 мм, вращающийся вокруг оси, перпендикулярной первичному рентгеновскому лучу, и установленный в камере таким образом, чтобы определенное кристаллографическое направление в кристалле совпало с осью вращения образца. Пленка в камере располагается обычно по цилиндру коаксиально оси вращения. При таком методе съемки на рентгенограмме образуются ряды пятен-рефлексов, расположенных вдоль параллельных между собой горизонтальных линий, называемых слоевыми линиями. Вместо полного вращения монокристалла можно производить его неполное вращение или колебания (качания) в пределах некоторого угла (5-15°) с получением так называемых рентгенограмм колебания и качания.

Методы и схемы съемки с дифрактометрической регистрацией. В отличие от методов с фотографической регистрацией с помощью камеры в дифрактометрах регистрация дифракционной картины осуществляется последовательно во времени. Пленку в дифрактометре заменяет щель счетчика,двигающегося по окружности вдоль дифрагированного пучка рентгеновских лучей, т. е. дифракционная картина получается постепенно, линия за линией по мере поворота счетчика. В связи с этим «экспозиция» отдельных линий (дифракционных максимумов) оказывается весьма малой и для получения достаточной интенсивности отражений необходимо использовать фокусирующие методы съемки.

Фокусировка в дифрактометрах осуществляется по методу изогнутого образца (схема Зеемана - Болина) или по методу плоского образца (схема Брэгга - Brentana). В первом случае фокус рентгеновской трубки, изогнутый образец и щель счетчика располагаются на одной окружности постоянного радиуса. Счетчик движется вокруг оси, проходящей через центр этой окружности. Во второй более распространенной схеме (рис. 3.4) фокусировки щель счетчика и рентгеновская трубка располагаются на окружности определенного радиуса, по которой движется счетчик, в центре которой находится вращающийся образец. В этой схеме используется плоский образец, поверхность которого во время съемки должна всегда оставаться касательной к окружности фокусировки, т. е. окружности, на которой в данный момент находятся фокус рентгеновской трубки, центр плоского образца и входная щель счетчика. Для этого необходимо, чтобы при повороте счетчика на угол 2θ образец повернулся на угол θ , т. е. чтобы угловая скорость вращения счетчика была вдвое больше угловой скорости вращения образца. На рис 3.5 показан общий вид типичной рентгенограммы, снятой на дифрактометре.

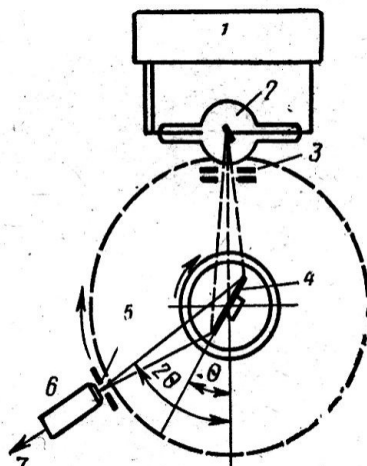


Рис. 3.4. Схема дифрактометрической съемки плоского образца
1 - генераторное устройство; 2 - рентгеновская трубка; 3 –
диафрагма первичного пучка; 4 - образец; 5 - диафрагма
счетчика; 6 - счетчик; 7 - к регистрирующему устройству

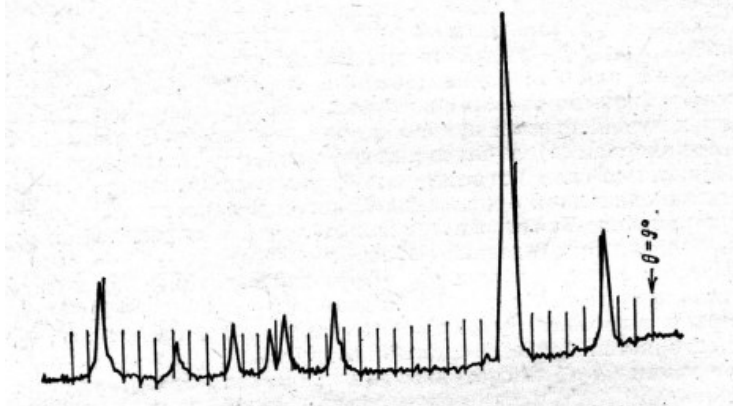


Рис. 3.5. Рентгенограмма кварца, снятая на дифрактометре

Выбор методов и схем съемки рентгенограмм. Выбор методов и схем съемки определяется прежде всего характером конкретной задачи рентгенографического анализа, формой и размером исследуемого образца, а также разрешающей

способностью того или иного метода, т. е. возможностью данного метода дать достаточно большое для четкого разделения расстояние между двумя близкорасположенными линиями на рентгенограмме.

Основным методом исследования структуры хорошо ограниченного кристалла являются методы вращения, колебания и развертки слоевых линий. Полные рентгенограммы вращения позволяют определить для веществ со сравнительно небольшой элементарной ячейкой пространственную группу симметрии. С помощью этого метода можно индифицировать рентгенограммы и определять параметры решетки. Рентгенографическое исследование монокристаллов - основной метод расшифровки их атомной структуры, т. е. определения координат атомов в пространстве.

Если объектом исследования служит плохо ограниченный кристалл или обломок кристалла, основным исходным методом съемки служит полихроматический метод Лауэ. Из лауэграмм и эпиграмм определяются прежде всего сингония кристалла и направление кристаллографических осей, одновременно лауэграмма дает сведения о симметрии кристалла.

Исследование поликристаллических материалов методом порошка в подавляющем большинстве случаев не дает достаточных данных для расшифровки тонкой структуры кристаллических веществ, хотя в некоторых редких случаях по порошковой рентгенограмме удается даже расшифровать атомную структуру вещества. Задача индифицирования рентгенограмм по методу порошка при неизвестных параметрах решетки однозначно решается только для кристаллов с высокой симметрией. Применение метода порошка для этой цели при низкой сингонии кристалла возможно в отдельных частных случаях при малых параметрах ячейки. Вместе с тем исследование поликристаллических материалов позволяет успешно решать целый ряд разнообразных задач.

3.1.4. Расшифровка рентгенограмм

Под расшифровкой рентгенограмм в простейшем случае понимается определение углов отражения θ и межплоскостных

расстояний d , соответствующих дифракционным максимумам, и оценка их относительной интенсивности (I/I_1 или I).

По найденным для каждого пика значениям θ и известной длине волны λ применяемого рентгеновского излучения определяют величины межплоскостного расстояния d , используя уравнение Вульфа-Брегга (величина n -порядок отражения, принимается в этом случае равной 1) или чаще соответствующие справочные таблицы, в которых для различных длин волн рентгеновского излучения приведены значения d в зависимости от θ . Величину d можно также найти с помощью прозрачных линеек, на которых нанесены совмещаемые с реперными отметками на рентгенограмме значения углов θ и соответствующие им значения d .

Оценка относительной интенсивности дифракционных максимумов при фотографической регистрации проводится по степени почернения пленки, определяемой визуально или с помощью микрофотометров, принцип работы которых основан на измерении интенсивности проходящего через пленку пучка света с помощью фотоэлемента и связанного с ним гальванометра. Относительная интенсивность пиков при дифрактометрической регистрации оценивается по высоте данного пика от точки его максимума до линии фона. Существует несколько шкал относительной интенсивности. При использовании качественной шкалы самый сильный пик оценивается как о. с. (очень сильный) или о. о. с. (очень очень сильный), а остальные пики как ср. (средний), сл. (слабый), о.сл. (очень слабый) и т. д. При использовании количественной шкалы наиболее интенсивному пику присваивается максимальный балл 10 (десятибалльная шкала) или 100 (стобалльная шкала), а интенсивности остальных пиков выражаются меньшими числами в зависимости от отношения их высоты к высоте максимального пика.

Задача качественного рентгенофазового анализа - определение (идентификация) природы кристаллических фаз, содержащихся в исследуемом материале. Анализ основан на том, что каждое индивидуальное кристаллическое соединение дает специфическую рентгенограмму с определенным набором линий (дифракционных максимумов) и их интенсивностью. В

настоящее время имеются достоверные рентгенографические данные о большом числе известных кристаллических соединений, эталонные рентгенограммы которых приводятся в различной справочной литературе или отдельных публикациях.

Сущность качественного рентгенофазового анализа сводится к сопоставлению экспериментально определенных значений межплоскостных расстояний (d) и относительных интенсивностей (I) линий с эталонными рентгенограммами. Если на полученной при исследовании образца рентгенограмме присутствуют дифракционные максимумы со значениями d и I , характерными для определяемого соединения, то это значит, что оно присутствует в исследуемом материале. Анализ, естественно, облегчается, если известен хотя бы приблизительно химический состав исследуемого материала или предполагаемый минеральный состав. В этом случае круг веществ, рентгенографические характеристики которых необходимо сравнить с полученной рентгенограммой, значительно сужается.

Идентификация фаз после получения рентгенограммы начинается с нахождения углов θ и соответствующих им величин межплоскостных расстояний, а также относительных интенсивностей каждой линии. Обычно значения d вычисляют с точностью $\pm 0,01 \text{ \AA}$ для углов $\theta < 60^\circ$ и $\pm 0,001 \text{ \AA}$ для $\theta > 60^\circ$. Интенсивность оценивается качественно или количественно, например, по десяти- или стобальной шкале. Полученные данные рекомендуется сводить в таблицу (табл. 3.1). Для анализа выбирают наиболее интенсивную линию на рентгенограмме исследуемого материала (при наличии нескольких таких линий с одинаковой интенсивностью берут линию с наименьшей величиной d). По справочным эталонным рентгенограммам отбирают соединения, имеющие интенсивную линию с аналогичным значением d . Затем выбирают еще 2-3 интенсивные линии и в случае их совпадения с одной из эталонных рентгенограмм сопоставляют все остальные линии. Если все линии эталонной рентгенограммы отвечают определенным линиям рентгенограммы исследуемого материала без существенных противоречий в их относительной интенсивности, первое соединение можно считать найденным.

Из оставшихся на рентгенограмме линий опять выбирают наиболее интенсивную, и всю операцию повторяют. Анализ продолжается, пока все линии рентгенограммы не будут отнесены к определенным соединениям.

При идентификации фаз в ходе качественного рентгенографического анализа следует учитывать ряд обстоятельств, влияющих на правильность и точность определения состава многофазовых смесей.

1. При сравнении величин d на полученной и эталонной рентгенограммах следует иметь в виду, что их значения в определенных пределах могут отличаться друг от друга. Это объясняется не только ошибками самого анализа, но и тем, что в справочной литературе приводятся данные, как правило, для чистых веществ, а в многофазовых смесях возможно образование твердых растворов, что связано с изменением величин межплоскостных расстояний. При отсутствии заметной растворимости с достаточной для практики точностью можно принять, что допустимые отклонения величин межплоскостных расстояний на рентгенограмме исследуемой смеси составляют $\pm 1\%$ от величины d на эталонной рентгенограмме.

2. Идентификация фаз считается надежной, если на рентгенограмме исследуемого материала наблюдается по крайней мере 3-5 наиболее интенсивных линий данного соединения, хотя в ряде случаев и этого может оказаться недостаточным.

3. Каждую фазу можно качественно идентифицировать данным методом рентгеновского анализа только при ее определенном минимальном содержании в исследуемой смеси. Это минимальное количество называется чувствительностью метода. Чувствительность зависит как от природы исследуемого вещества и состава смеси, в которой это вещество находится, так и от условий съемки.

4. При сравнении интенсивностей дифракционных максимумов исследуемой и эталонной рентгенограмм следует учитывать, что абсолютные величины, соотношения интенсивностей и характер пиков могут существенно изменяться в зависимости от состава смеси, размера кристаллов, условий съемки и т. д.

В качестве примера рассмотрим качественный рентгенофазовый анализ цементной сырьевой смеси. Полученная рентгенограмма с пронумерованными линиями приведена на рис. 3.6.

В табл. 3.1 даны результаты расшифровки рентгенограммы, т. е. определения углов θ , значений межплоскостных расстояний d и относительных интенсивностей I по стобальной шкале. Наиболее интенсивным на рентгенограмме был пик с $d=3,04 \text{ \AA}$.

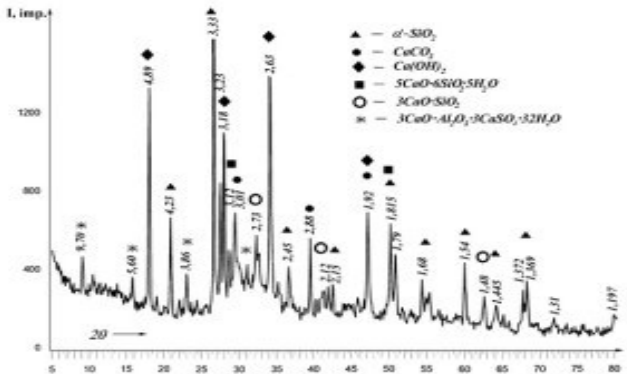


Рис. 3.6. Рентгенограмма цементной сырьевой смеси.

Таблица 3.1.

№ линий	Угол, θ	d, Å	I	Идентифицируемая фаза (в скобках – интенсивности на эталонных рентгенограммах)		
1	10°00'	4,44	1	Кальцит (ср. с)	Кварц (с)	Галлуазит (с)
2	10°27'	4,25	3			
3	11°33'	3,85	10			
4	13°19'	3,35	20			
5	14°42'	3,04	100			
6	15°45'	2,84	2	Кальцит (о.о.с.)	Кварц (ср.)	Галлуазит (сл.)
7	16°42'	2,68	1			
8	18°00'	2,49	12	Кальцит (о. сл.)		
9	19°48'	2,28	18			
10	21°39'	2,09	14	Кальцит (ср.)		
11	23°00'	1,97	1		Кварц	
12	23°51'	1,93	18			

13	24°18'	1,87	18	Кальцит (с.)	(сл.)	
14	25°09'	1,81	2	Кальцит (с.)		Галлуазит (сл.)
15	28°27'	1,62	3			
16	28°48'	1,60	5,5	Кальцит (с.)	Кварц (с)	
17	30°30'	1,52	5	Кальцит (с.)		
18	30°45'	1,51	4,5			
19	31°42'	1,47	1	Кальцит (о. сл.)		
20	32°25'	1,44	5			
21	32°54'	1,42	4	Кальцит (ср.) Кальцит (ср.) Кальцит (сл.) Кальцит (о.о.сл.)	Кварц (сл.)	Галлуазит (о.с.)

Поскольку известно, что исследуемый материал принадлежит к цементной сырьевой смеси, отбираем эталонные рентгенограммы минералов, обычно встречающихся в таких смесях, с максимально интенсивной линией с указанным значением d (с учетом возможного расхождения в значениях величины d в пределах $\pm 1\%$). К таким минералам, в частности, относится (CaCO_3) с наиболее интенсивной линией $d=3,035 \text{ \AA}$. Сопоставление всех остальных линий кальцита эталонной рентгенограммы с линиями, присутствующими на полученной рентгенограмме (с учетом их относительных интенсивностей), показывает их полное совпадение. Отсюда можно сделать вывод, что одной из фаз смеси является кальцит. Исключаем его линии из общего набора линий на полученной рентгенограмме. Из оставшихся линий выбираем наиболее интенсивную с $a=3,35 \text{ \AA}$, проводим аналогичную операцию и находим, что она принадлежит кварцу, так как остальные линии этого соединения на полученной и эталонной рентгенограммах хорошо совпадают. Оставшиеся линии с относительно небольшой интенсивностью характерны глинистому минералу галлуазиту. Таким образом, анализируемая сырьевая смесь содержит CaCO_3 ,

SiO и глину, причем сравнение интенсивностей линий этих фаз позволяет сделать вывод о преобладании в сырьевой смеси CaCO_3 , на основании чего можно предположить, что анализу подвергалась портландцементная сырьевая смесь.

3.2. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

3.2.1. Сущность метода

Для определения минерального и фазового состава строительных материалов и сырьевых веществ для их изготовления, наряду с рентгеновским анализом применяется метод термического анализа.

Сущность термического анализа заключается в изучении фазовых изменений и превращений, происходящих в материале при его нагревании, которые сопровождаются тепловыми эффектами.

В любом виде минерального сырья и различных строительных материалах при нагревании протекают физические и химические термические процессы с поглощением и выделением тепла. При этом каждый минерал имеет свои характерные температурные интервалы, в пределах которых происходят те или иные процессы. Например, в глинах в пределах 100-180 °C происходит удаление физически связанной воды, а в интервале 400-700 °C протекает дегидратация глинистых минералов, что характерно только для них. Декарбонизация известняков происходит в интервале 750-1000 °C.

При нагревании минеральных веществ наблюдается изменение теплосодержания (энтальпия) вещества. Указанные характерные изменения теплосодержания фиксируются термоаналитическими приборами дифференциального термического анализа (ДТА).

Регистрация изменения теплосодержания вещества при обжиге осуществляется с помощью термопары.

При термическом анализе нагревают исследуемое вещество и эталон, который не должен претерпевать никаких превращений. Изменение температуры обеих проб измеряется и их разность регистрируется в виде функции температуры.

Дифференциальная термопара состоит из двух термопар, которые соединены одноименными концами проволоки и подключены к прибору, фиксирующему изменение в цепи электродвижущей силы, образующейся при нагревании спаев термопар. Один спай такой комбинированной термопары помещают в исследуемое вещество, а другой – в инертное.

При нагревании в исследуемом веществе в связи с термическим процессом (удаление влаги, дегидратация, модификационное превращение, разложение, образование нового соединения и др.) в одной термопаре изменяется температура и в цепи возникает нескомпенсированный термоток. Тогда в приборе фиксирующий изменение температуры и энергетического теплопотока в виде кривых (термограмма) происходят изменения.

Термограмма имеет на дифференциальной кривой один эндотермический эффект (рис. 3.7), который начинается в точке А, давая пик АВВ с минимум в точке Б, и один экзотермический эффект (5). Конец одного из физико-химических процессов, начавшихся в точке А, находится на кривой БВ в точке Д. в точке В температуры образца и эталона одинаковы, а поэтому разность между ними равна нулю. Каждый физико-химический процесс максимумом или минимумом. Принято, что при эндотермических процессах кривая отклоняется от нулевой линии вниз, а при экзотермических вверх. Амплитуда отклонения от нулевой линии отражает разницу температур исследуемого и эталонного образцов, являясь показателями интенсивности термического процесса.



Рис. 3.7. Термограмма

1-кривая температуры (Т); 2-дифференциальная кривая; 3 – нулевая линия; 4 – эндотермический эффект; 5 – экзотермический эффект.

Термические эффекты характеризуются площадью, которая прямо пропорциональна тепловому эффекту превращения и обратно пропорциональна коэффициенту теплопроводности образца.

Термические эффекты обуславливаются физическими и химическими превращениями.

3.2.2. Установки термического анализа

Для термического анализа применяют современные научные установки – дериватографы (рис. 3.8). Основными узлами дериватографа являются нагревательные печи, терморегуляторы, термодпары и регистрирующие приборы .



Рис. 3.8. Дериватограф Q-1500D

Нагревательные печи. Применяемые для термоанализа печи выполнены в основном по одной схеме: металлический кожух с изоляцией, внутри которого находится нагревательный элемент. В зависимости от требуемой конечной температуры анализа нагревательные элементы для печей сопротивления могут быть изготовлены из нихрома — до 1000°C, хромеля — до 1100, молибдена — до 1200, тантала — до 1330, платины – 1400, глобара – до 1500, платины с 10 или 20% родия – до 1500,

силита – до 1500, родия – до 1800, электрографита – до 2000, вольфрама – до 2800 °С.

В качестве нагревателей в печах используют нихромовая и платиновая спирали, уложенные в одной печи. В основном применяют электропечи.

Терморегуляторы. Регулирование нагрева печей в процессе термоанализа осуществляется автоматическими ползунковыми реостатами, автотрансформаторами и потенциал-регуляторами. Совершенствование процесса нагрева печи достигается за счет применения программного регулирования с помощью управляемой термопары, помещенной в нагревательное пространство. В качестве прибора, регулирующего подачу тока на печь, используют контактный гальванометр или потенциометр, а также управляемую дифференциальную термопару, спай которой помещены у внутренней и наружной стенок футеровки печи. Задавая определенный градиент температур между спаями, можно осуществлять нагрев с желаемой скоростью.

В последнее время используют программные регуляторы температуры различных типов.

Термопары. В процессе проведения термоанализа термопары не должны химически взаимодействовать ни с исследуемым веществом, ни с продуктами его разложения. Изменение электродвижущей силы термопары по мере повышения температуры в исследуемом диапазоне должно иметь прямолинейный характер, что и определяет температурные области ее применения. Так, например, для температур ниже нуля может быть использована железоконстантановая термопара, медьконстантановая - от 185 до 370, хромель-алюмелевая - до 1200, платина-платинородиевая - до 1400°С. Для изготовления термопар, работающих при температурах выше 1400°С, рекомендуется использовать вольфрам, молибден, рений, тантал, ниобий и их сплавы.

Регистрирующие приборы. Используемые для регистрации результатов термоанализа системы должны иметь пишущий механизм с минимальной инертностью

Регистрация термограмм осуществляется как фоторегистрирующими приборами (пирометр Курнакова различных моделей, дериватограф), так и осциллографически (установка для высокотемпературного дифференциального термического анализа — ВДТА).

В последние годы разработан принцип цифровой регистрации и машинной обработки экспериментальных данных, обеспечивающий высокую точность регистрации быстропротекающих процессов. Основным достоинством цифровых методов является возможность автоматической обработки результатов опыта путем прямого ввода их в электронную вычислительную машину.

Одним из путей автоматизации метода термоанализа является преобразование сигналов термопар в цифровую форму с последующей регистрацией на тот или иной носитель информации, например, по схеме: сигнал термопары→цифровой измерительный прибор→блок управления→регистратор.

3.2.3. Расшифровка термограмм

В термограммах нагреваемых веществ одна кривая фиксирует изменение температуры во времени и при повышении температуры, а другая кривая дифференциально-термического анализа (ДТА) показывает в интервале каких температур протекают реакции с выделением и поглощением тепла.

В качестве примера приведены кривые нагревания глинистого минерала — каолинита (рис. 3.9).

Если в веществе в процессе нагревания не происходит никаких реакций, связанных с изменением энергии системы, то простая температурная кривая (Т) имеет вид прямой, наклонной к оси абсцисс. А дифференциальная кривая ДТА имеет прямой горизонтальный вид, параллельно к оси абсцисс. Плавный ход этой прямой нарушается с началом досушки глинистых минералов в интервале 120-180 °С, что связано с удалением физически связанной воды. На этом участке кривая ДТА уклоняется вниз, а температурная кривая имеет еле заметное отклонение от прямой.

После 220°C дифференциальная кривая поднимается выше нулевой прямой, что связано с выгоранием органических веществ, что связано с выделением тепла и сам процесс считается экзотермическим. В пределах 300–400 °C происходит обезвоживание гидроокислов железа и окисление оксидов железа с переходом в FeO во внутренних слоях.

Начинаяс 440°C происходит дегидратация каолинита с поглощением тепла и дифференциальная кривая стремится вниз. Данный эндоэффект имеет максимум при 585 °C и продолжается до 718 °C. При дегидратации глинистых минералов температурная кривая имеет значительное отклонение от прямой.

Анализ кривой ДТА показывает, что после 1000 °C наблюдается кристаллизация нового соединения из продуктов аморфизации и распада каолинита. Данная экзотермическая реакция дает эффект с максимумом при 1095 °C.

Как видно из термограммы, положение термических эффектов на термограмме кривой ДТА характеризуется температурными границами протекания той или иной реакции. При расшифровке результатов часто указывают не начало и конец реакции, а интервал температур, в котором она протекает, или температуру максимума термического эффекта.

Следует отметить, что многие термические процессы протекают параллельно, т.е. совпадают и в термограмме в одних случаях наблюдается наложение, а в другом варианте слабо выражается более сильная реакция. Поэтому, при расшифровке термограмм четко знать последовательность термических процессов, протекающих при нагревании данного вещества.

Термограмма должна расшифроваться в том виде как она записана прибором, поскольку отклонения кривой от нулевой линии имеют свою физико-химическую причину и являются дополнительной информацией при расшифровке. Расшифровка термограммы неизвестного вещества производится с помощью уже известных данных по температурам превращений других материалов из справочников.

Если имеющиеся справочные данные не позволяют установить природу термоэффекты, то для идентификации его

привлекают другие методы анализа – рентгеноскопию, спектроскопию, электронную микроскопию и др.

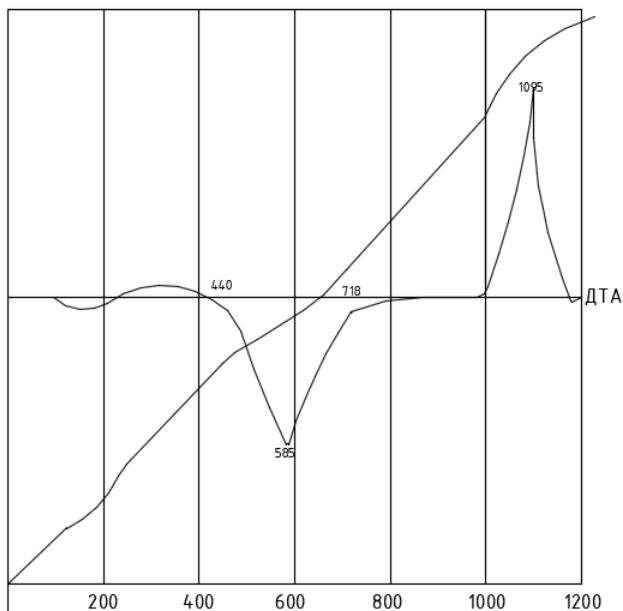


Рис. 3.9. Термограмма дружковского каолинита

В таблице 3.2 приведены термические эффекты некоторых минералов.

Таблица 3.2.

Минерал	Формула минерала	Температура эффекта	Природа эффекта
Двуокись кремния	SiO_2	(+) 115-117	Превращение тридимита $\alpha_1 \rightarrow \beta_1$
		(+) 166-163	$\alpha_1 \rightarrow \beta_2$
		(+) 220-280	Превращение кристобалита $\alpha \rightarrow \beta$
		(-) 573	Превращение кварца $\alpha \rightarrow \beta$
Каолинит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	(-) 550-610	Дегидратация
		(+) 925-1000	Кристаллизация аморфных

			продуктов
		(+) 1200	Образование кристобалита α - Al_2O_3
Монтморилло нит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	(-) 150-175	Адсорбционная вода
		(-) 500-700	Дегидратация
		(-) 800-900	То же
		(-) 915-1000	Кристаллизация аморфных продуктов
Иллит	группа гидрослюд	(-) 120-150	Адсорбционная вода
		(-) 500-600	Дегидратация
		(-) 900	Разрушение решетки
		(+) 935	Кристаллизация шпинели, периклаза
Гетит	$\text{FeO}(\text{OH})$	(-) 300-380	Дегидратация (10% H_2O)
Лимонит	$\text{B-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или β - $\text{FeO}(\text{OH})$	(-) 120-140	Потеря гигроскопической воды
		(-) 250	Дегидратация
		(-) 300	
		(+450)	Переход γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Fe_2O_3
Двуводный гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(-) 100-120	Потеря адсорбционной воды
		(-) 220	Потеря $0,5\text{H}_2\text{O}$
		(-) 240	Потеря $0,5\text{H}_2\text{O}$
		(-) 380-420	Инверсия CaSO_4
		(-) 1180-1200	Полимерное превращение
Агридрит	CaSO_4	(-1190)	Полимерное превращение
Мусковит	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(-) 125	Адсорбционной воды
		(-) 450-650	Дегидратация
		(-) 850-900	Разрушение решетки
Гидробиотит	$\text{K}_2\text{O} \cdot 6(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	(-) 160-180	Дегидратация
		(-) 220-250	То же

	группа гидрослюд	(-) 800-1000	Разрушение решетки
Кальцит	CaCO_3	(-) 860-920	Диссоциация (44% CO_2)
Арагонит	CaCO_3	(-) 390-420	Полимерное превращение в кальцит
		(-) 860-920	Диссоциация (44% CO_2)
Магнезит	MgCO_3	(-) 540-710	Диссоциация (52,2% CO_2)
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	(-) 730-790	Распад доломита на CaCO_3 и MgCO_3 и диссоциация MgCO_3 (23,9 % CO_2)
Брусит	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	(-) 405-450	Дегидратация (31% H_2O)
Гидроокись кальция (портланд)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	(-) 530-580	Дегидратация
Гидроаргиллит		(-) 310-315	Дегидратация
		(-) 500-550	Разложение бемита
		(+)	Переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
Вюстит	FeO	(+) 295-300	Окисление FeO до Fe_2O_3
Биотит	$\text{K}_2\text{O} \cdot 6(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(-) 1100-1200	Разрушение решетки
Вермикулит	Группа гидрослюд	(-) 120-170	Дегидратация
		(-) 270-300	То же
		(-) 860	Разрушение решетки
Глукоцит	Группа гидрослюд	(-) 130-170	Дегидратация
		(-) 550-600	То же
Хривотил-асбест	$\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{11}] \cdot (\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(-) до 100	Потеря адсорбционной воды
		(-) 660-765	Удаление конституционной воды
		(-) 800-830	Кристаллизация новой фазы

Трехкальцевый силикат	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	(-) 920-925	Полимерное превращение
		(-) 970-980	То же
		(-) 990-10	То же
Двухкальцевый силикат	$\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	(-) 780-830	Переход $\gamma\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \gamma'\text{C}_2\text{S}$
		(-) 1447	Переход $\gamma'\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \gamma\text{C}_2\text{S}$
Алит	$54\text{CaO} \cdot 16\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$	(-) 835	Полимерное превращение
		(-) 1427	То же
Тоберморит	$4\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(-) 250-280	Дегидратация
		(-) 780-800	То же
Гидросиликат кальция	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{CSH-B})$	(+) 800-830	Кристаллизация CS
Гидроалюминат кальция	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	(+)545	Кристаллизация безводных фаз
		(+)930	
Гидросиликат кальция (жидкое стекло)		(-) 63	Инконгруэнтное плавление
		(-) 95	Ступенчатая дегидратация
		(-) 170	
		(-) 1083	Плавление безводной соли

4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.

В строительном материаловедении термин структура рассматривают как совокупность и взаиморасположение составляющих того или иного материала.

Как известно, в строительных материалах основные составляющие бывают кристаллические и аморфные и существует совокупность устойчивых связей между элементарными частицами, обеспечивающих их целостность.

Структура строительных материалов бывает плотная и пористая. Структуру материалов изучают на макро- и микроуровне. Макроструктура состоит из всего, что видно не вооруженным глазом. А изучение микроструктуры тела возможно только с применением приборов, увеличивающих размеры микрочастиц материала.

Традиционно структуру строительных материалов изучают микроскопией и методом ртутной порометрии.

Микроскопия бывает оптическая и электронная. Ниже рассмотрены данные методы исследования.

4.1. Оптическая микроскопия

Оптическая микроскопия имеет разрешающая способность до 1000 раз, т.е. увеличивают размеры частиц и пор до указанной величины.

Микроскопический анализ относится к прямым методам исследования. Наиболее часто его используют для изучения формы и размеров кристаллов и пор, характера разрушения поверхности тел, идентификации минералов путем измерения их оптических констант, установления особенностей строения кристаллов (габитуса, спайности, трещиностойкости и зональности).

В последние годы технические возможности микроскопии значительно расширились в результате разработки новых методов исследований.

Показателями совершенствования микроскопии являются увеличение и разрешающая способность.

В оптической микроскопии исследования ведут в проходящем и в отраженном свете.

4.1.1. Микроскопы и препараты

В настоящее время создано большое число микроскопов, предназначенных для проведения исследований как в проходящем, так и отраженном свете, а также позволяющих проводить различные специальные исследования.

Микроскопы известных фирм «Микромед»; «Биолам» (рис. 4.1), которые часто применяют в исследованиях, прозрачных препаратов в проходящем свете имеют следующую оптическую систему: от источника света лучи идут в две собирательные линзы конденсаторы, позволяющие повысить освещение объекта.



Рис. 4.1. Микроскопы фирм «Микромед» (а) и «Биолам» (б)

После конденсаторов лучи попадают на призму, преломляются и проходят поляризатор. Поляризованный пучок света проходит один из трех сменных конденсаторов и освещает исследуемый объект. От препарата лучи направляются в объектив, анализатор и окуляр. Между объективом и анализатором в систему могут вводиться компенсационные пластинки. Диафрагмы расположены около осветителя, под поляризатором, над ним и в насадке.

В микроскопе бывают до 5 объективов с различной разрешающей способностью. Окуляр микроскопа состоит из двух линз: нижней –коллектора, и верхней – глазной. Между ними

расположена диафрагма, ограничивающая поле зрения. Глазная линза сфокусирована на диафрагму. На рис. 4.2. представлен устройство светового микроскопа.



Рис. 4.2. Устройство светового микроскопа.

Оптические микроскопы не могут давать разрешающей способности менее полупериода волны опорного излучения, таким образом оптический микроскоп способен различать расстояние между точками до 0,20 мкм.

Основная оптическая часть любого микроскопа – объектив. Он состоит из сложной центрированной системы линз, дающий возможность получить правильное, увеличенное обратное изображение предмета. Каждый объектив характеризуется следующими основными константами: фокусное расстояние, увеличение, разрешающая способность. Собственное увеличение объективов бывает: 4;8;10;20;40;60;80 и 100.

Разрешающая способность объективов, т.е. свойство изображать мельчайшие детали препарата, характеризуется наименьшим расстоянием, при котором различают две тесно расположенные точки.

Препараты для оптических микроскопических исследований разные: для исследований в проходящем свете применяют прозрачные шлифы или иммерсионные препараты, а при исследовании в отраженном свете – полированные шлифы.

При исследовании сыпучих материалов отбирают навеску около 1,0 г, которую тонко истирают в агатовых ступке (размер частиц менее 50 мкм). В центр чистого предметного стекла

помещают 10-20 мг порошка (на кончике ножа) и прикрывают его покровным стеклом. Под покровное стекло вводят каплю иммерсионной жидкости, которая быстро растекается и равномерно смачивает порошок.

При исследовании твердых каменных строительных материалов из него сначала изготавливают тонкий слой на шлифовальном станке. Тонкий слой приклеивают между предметным и покровным стеклами с помощью пихтового бальзама. Такой препарат называется прозрачный шлиф. Толщина среза твердых материалов с помощью специального прибора – микрометра достигает до 1 мкм.

Полированные шлифы для исследований на отраженном свете представляет собой кусок материала размером до 30 мм, одна плоскость которого тщательно отполирована. Полированную поверхность материала промывают в нейтральной жидкости и подсушивают на воздухе.

4.1.2. Определение характеристик материалов

Определение линейных размеров. Под микроскопом размеры кристаллов, зерен, пор и трещин определяют с помощью окуляр – микрометра. Последний представляет собой стеклянную пластинку, на которой нанесена линейная шкала или сетка, вкладываемую в окуляр микроскопа (рис. 4.3).

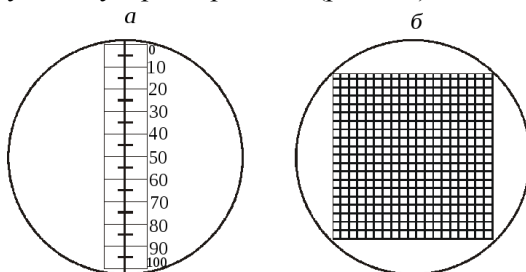


Рис. 4.3. Линейный и сетчатый окуляр – микрометры: а – линейный; б – сетчатый

Цена деления окуляр - микрометра определяется отдельно для каждого объектива. Для этого на столик микроскопа помещают объект-микрометр (стеклянную пластинку, на которой

выгравирован 1 мм, разделенный на 100 частей, т. е. цена деления 0,01 мм) и устанавливают его шкалу параллельно шкале окуляр-микрометра. Определяют визуально число делений объект-микрометра, приходящихся на 10 или 100 делений окуляр-микрометра. Так как цена делений объект-микрометра известна (0,01 мм), то можно вычислить цену деления окуляр-микрометра.

Пример. При объективе 20х на 84 деления объект-микрометра приходится 100 делений окуляр-микрометра. Тогда на одно деление шкалы окуляр-микрометра приходится ($100:84=x$; $x=0,84$) 0,84 деления шкалы объект-микрометра, что составляют $0,84 \cdot 0,01 = 0,0084$ мм.

По такому же принципу градуируют окулярную шкалу и в металлографическом микроскопе, только в этом случае используется непрозрачный объект-микрометр.

Для определения размера зерна или кристалла измеряемое зерно располагают так, чтобы первое деление шкалы окуляр-микрометра совпадало с одним из краев зерна. Затем подсчитывают число делений, укладывающихся в среднем его поперечнике, и умножают полученную величину на цену деления окуляр-микрометра. Если зерно имеет округлую форму, то измеряют только его диаметр, у зерен вытянутой формы - длину и ширину, а у зерен неправильной формы - средний размер поперечника. Точность получаемых данных зависит от количества проведенных измерений - чем их больше, тем точность выше.

Подсчет количества минералов ведут двумя методами: линейным и по площади.

Линейный метод основан на использовании шкалы окуляр-микрометра: подсчитывают количество делений, приходящихся на долю кристаллов того или иного минерала в шлифе. Для повышения точности подсчета на шлиф при помощи тонкого пера наносят в разных направлениях ряд линий (до 20), по которым и проводят измерение. Полученные данные суммируют для каждого минерала в отдельности и, пересчитав на 100%, вычисляют процентное содержание каждого минерала.

Чтобы обеспечить точность вычислений до 1%, необходимо провести подсчеты такого количества отрезков, чтобы суммарная длина их в 100 раз превышала средний диаметр

кристаллов подсчитываемых минералов. Если образец материала отличается большей неравномерностью структуры, то количество подсчетов увеличивают. Для более точного подсчета минералов широко пользуются различными способами механической записи числа делений, принадлежащих тому или иному минералу.

Метод подсчета содержания минералов и пор по площади предусматривает применение сетчатого окуляр-микрометра. Передвижением шлифа на столике микроскопа устанавливают его так, чтобы сетка окуляра перекрывала его верхний левый угол. Считают число полных клеток, приходящихся на доли кристаллов данного минерала, а также доли неполностью занятых клеток (на глаз). Затем шлиф перемещают в горизонтальном направлении, занимают сеткой соседний (с первым) его участок и снова подсчитывают количество квадратов, приходящихся на долю каждого минерала, и т. д., до тех пор, пока вся площадь шлифа не будет просчитана. Практически подсчет проводят в 30-40 квадратах.

Пример. Вся площадь сетчатого окуляр-микрометра состоит из 400 клеток (20x20). Если на долю одного минерала приходится 84 клетки, то его содержание на данном участке шлифа равно $x = \frac{84 \cdot 100}{400} = 21\%$

Подобным же образом вычисляется содержание и всех остальных минералов. Вычислив процентное содержание каждого минерала на всех участках шлифа, находят среднее значение искомой величины.

Точность подсчета минералов сетчатым методом ниже, чем линейным, но этот метод требует меньшей затраты времени.

Изучение кристаллов. Определяют форму кристаллических разрезов, окраску кристаллов, плеохроизм, спайность, двойное лучепреломление, погасание оптическое напряжение в кристаллах и т. д. При просмотре шлифа под микроскопом часто можно наблюдать, что одни кристаллы в нем кажутся выпуклыми, а другие - плоскими, а весь шлиф в целом имеет неровную поверхность. Наблюдаемая неровность поверхности является кажущейся, и она обусловлена разницей в показателях светопреломления кристаллов различных минералов. Кристаллы с большим показателем преломления обладают

резким положительным рельефом (выпуклостью). Если кристаллы в шлифе имеют близкие показатели светопреломления, как, например, кристаллы алита и белита в клинкере, геленита и моноалюмината кальция в глиноземистом шлаке и т. п., то относительный рельеф этих минералов выражен слабо. Наоборот, кристаллы шпинели, сульфида кальция, СаО в этих продуктах имеют высокий рельеф.

Показатель светопреломления определяют иммерсионным методом. Исследуемый порошок помещают в иммерсионные жидкости с различными показателями преломления и при больших увеличениях наблюдают линию Бекке, которая возникает на границе раздела двух прозрачных сред в виде светлой полосы. Медленно поднимая тубус микроскопа, можно видеть перемещение этой светлой полосы в сторону вещества с большим показателем светопреломления.

Иммерсионные жидкости выпускаются химической промышленностью в виде стандартного набора из 98 жидкостей с показателями преломления 1,408-1,780. Различие в показателях светопреломления жидкостей соседних номеров не превышает 0,004, поэтому при помощи указанного набора можно определять показатели преломления твердых тел с точностью до 0,002. Показатели преломления иммерсионных жидкостей со временем изменяются, поэтому ежегодно их проверяют на рефрактометре. Иммерсионные жидкости с показателями преломления 1,74-2,06 также выпускаются промышленностью, но в меньшем количестве. Они готовятся на основе йодистого метилена, серы и желтого фосфора (отношение 5:5:40 мас. ч.), сильно ядовиты и склонны к самовоспламенению, что требует очень осторожной с ними работы. Для определения показателей светопреломления более 2,1 применяют сплавы на основе пиперина и смеси иодидов мышьяка и сурьмы, а около 2,7 сплавы на основе серы и селена.

Следует иметь в виду, что неправильная ориентировка разрезов кристаллов может привести к ошибкам в показателях преломления.

Показатели, определяемые в сходящемся свете. При работе в сходящемся свете конический пучок лучей, проходя через кристалл, создает интерференционные картины, которые можно отличать одну от другой. Пользуясь этим, сходящийся свет

используют для определения осности кристалла (одноосный или двухосный), его оптического знака (положительный или отрицательный), величины угла оптических осей и некоторых других показателей.

Изучение структуры материалов. При исследованиях в отраженном свете можно полнее и с большей объективностью, чем в проходящем свете, изучить кристаллическую структуру материалов. Это обусловлено тем, что в полированных шлифах просматриваются разрезы кристаллов, располагающиеся лишь в одной плоскости, тогда как в проходящем свете изучается слой материала толщиной до 300 мкм, в котором кристаллы часто накладываются друг на друга, в связи с чем возникают ошибки в определении границ зерен. В отраженном свете весьма отчетливо просматриваются плоскости двойникования, становятся контрастными края кристаллов и дефекты их поверхности и выявляется макроструктура зерен по фигурам травления. При применении косо́го освещения и проведения исследования в темном поле можно получить и некоторые дополнительные данные о строении отдельных кристаллов и зерен. В отраженном свете более точны и количественные определения содержания отдельных фаз.

В полированных шлифах можно объективнее характеризовать пористость материала, поскольку при их изготовлении не наблюдается выкрашивания зерен, образования трещин и т. п., что происходит при изготовлении прозрачных шлифов. В полированных шлифах отчетливо наблюдаются поры размером около 0,005–0,008 мм и выше.

Основными кристаллооптическими свойствами, определяемыми в отраженном свете, являются величины показателей отражения и двупреломления, которые используются при геолого-минералогическом описании пород.

Фотографирование микроструктуры препаратов ведут с помощью съемных микрофотонасадок с применением в качестве фотоматериала и пластинки, и пленки. Фотонасадка крепится при помощи специального хомута на окулярной трубе микроскопа, она имеет специальное диоптрийное устройство, позволяющее получать на фотопластинке (пленке) столь же резкое изображение, как и при визуальном наблюдении.

Экспозиция при фотографировании подбирается опытным путем в зависимости от чувствительности фотопластинки, освещенности препарата, вида светофильтра и т. п.

При использовании фотонасадки размером изображения 9x12 масштаб получаемого фотоснимка равен общему увеличению системы применяемых объективов и окуляров (объектив $40\times$, окуляр $10\times$, общее увеличение $40\times \cdot 10\times = 400$). При камере размером 6,5x9 масштаб фотоснимка будет в 2 раза меньше, т. е. 200.

В общем случае увеличение на микрофотографии определяется делением размера кристалла по фотоснимку (определенного линейкой) на истинный размер того же кристалла, предварительно измеренный под микроскопом с помощью окуляр-микрометра.

Качество изображения может быть улучшено за счет спектрального изменения светового потока в микроскопе, достигаемого применением светофильтров. Контрастные фильтры позволяют повышать контрастность окрашенных объектов: кристаллы, имеющие одинаковую с фильтром окраску, будут иметь светлый оттенок, а кристаллы, окрашенные в цвет, дополнительный к цвету фильтра, - в темный тон. При использовании контрастных светофильтров целесообразно применение панхроматических фотоматериалов. Для уменьшения силы светового потока (яркости изображения) в соответствии с чувствительностью фотоматериала применяют различные компенсационные фильтры: светоослабляющие, фильтры дневного света, теплозащитные и специальные желто-зеленые фильтры. Все эти фильтры обладают небольшим собственным поглощением света, поэтому при цветной микрофотографии их следует применять с учетом этого обстоятельства. Для выделения из видимой части спектра нужного излучения применяют избирательные фильтры - синий, зеленый, желтый, оранжевый и красный. Эти фильтры используют в специальной флюоресцентной микроскопии. Зеленые фильтры, устраняющие остаточную аберрацию ахроматических объективов, называются корригирующими фильтрами и применяются для повышения контрастности изображения. Синие фильтры повышают разрешающую способность микроскопов.

На рис. 4.3 приведены снимки макроструктуры по шлифам керамического кирпича из отходов обогащения углистых аргиллитов в проходящем свете выполненный профессором Столбоушкиным А.Ю. [11], где показано наличие поверхностей раздела фаз в общем теле материала, выделяющихся более интенсивной красновато-бурой окраской и образующих упорядоченный каркас.

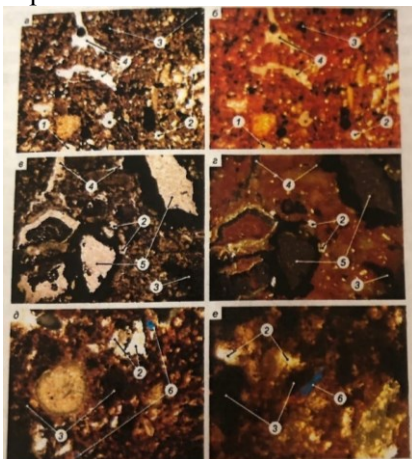


Рис. 4.3. Микрофотографии структуры керамического черепка из отходов обогащения углистых аргиллитов. Шлиф, проходящий свет: увеличение 100х: 1- оплавленные частицы кварца; 2 – полевоы шпат; 3 – железистые соединения; 4 – поры; 5 – сложный пироксен; 6 – авгит.

Выявлено, что в фазовом составе обожженного черепка присутствуют частицы кварца, полевоы шпат, пироксены, авгит и стеклофаза. Поры круглые, длинные щелевые. Некоторые поры сообщающиеся между собой. На границе гранул присутствует стеклофаза, которая заполняет межзерновые пустоты и цементирует отдельные твердые зерна, что повышает прочность керамического материала.

Таким образом, оптическая микроскопия позволяет исследовать макроструктуру твердых строительных материалов.

4.2. Электронная микроскопия

Современные электронные микроскопы имеют увеличение до 500 000 раз, что позволяет видеть частицы размером до 10^{-10} м. Такое глубокое проникновение возможно в результате использования электронных лучей, волны которых во много раз короче волн видимого света.

Электронные микроскопы бывают просвечивающие, растровые, сканирующие, отражательные, эмиссионные. Они отличаются друг от друга источниками свободных электронов, характером взаимодействия электронного пучка с веществом, методами регистрации дифрагированных электронов.

На рис. 4.4 приведен электронный сканирующий микроскоп фирмы.



Рис .4.4. Электронный сканирующий микроскоп

Электронный микроскоп позволяет определить структуру исследуемого материала, форму, размер частиц и пор, расположение кристаллических и аморфных составляющих, характер расположения кристаллов и др.

Оптическая схема электронного микроскопа близка к схеме обычного светового. Катод, представляющий собой вольфрамовую проволоку, при накаливании испускает электроны. В результате разности потенциалов между катодом и анодом, равной нескольким десяткам киловольт, электроны со значительной скоростью движутся к аноду и проходят через отверстие в магнитную линзу. Линза фокусирует пучок

электронов в плоскости объекта. Электроны, прошедшие сквозь объект, попадают во вторую магнитную линзу, которая создает в плоскости увеличенное изображение объекта. Чтобы сделать это электронное изображение видимым, в данной плоскости устанавливают флюоресцирующий экран. Получаемое видимое изображение объекта называют промежуточным. Часть электронов, несущих определенную часть общего изображения, проходит через отверстие в центре экрана и при помощи третьей магнитной линзы фокусируется в увеличенном виде в плоскости. В плоскости конечного изображения также имеется флюоресцирующий экран, превращающий электронное изображение в световое. Под флюоресцирующим экраном помещается кассета с обычной фотографической пластинкой, которую можно заэкспонировать.

Вся система микроскопа находится в колонке под вакуумом равным $1,33 \cdot 10^{-2}$ - $6,66 \cdot 10^{-3}$ Па. Общее увеличение микроскопа равно произведению увеличений, даваемых линзами.

4.2.1. Методы исследования

При электронномикроскопическом анализе различают прямые и косвенные методы исследования. К прямым методам относятся светлопольный и темнопольный способы работы на просвет, а к косвенным - исследование способом реплик.

Прямые методы применимы при исследовании объектов, которые можно получить в виде мелких частиц или тонких слоев порядка 10^{-5} мм (керамика, бетоны, природные камни, глины).

При работе по светлопольному методу часть электронов беспрепятственно проходит через апертурную диафрагму объективной линзы и в виде прямого неотклоненного луча падает на флюоресцентный экран. Электроны же, попавшие при прохождении объекта на плотные кристаллические участки и рассеянные последними, до флюоресцирующего экрана не доходят и в создании конечного изображения не участвуют. Лучи, беспрепятственно дошедшие до экрана, обуславливают возникновение на нем светлого фона, окаймляющего темные места - участки, отвечающие по форме плотным частичкам объекта. При светлопольном методе достигается максимальное увеличение для данного микроскопа.

При работе по темнопольному методу через апертурную диафрагму проходят лишь электроны, рассеянные образцом, при этом на экране наблюдается темное поле, окаймляющее светлые участки, отвечающие по форме плотным («рассеивающим») частицам объекта. Особенность темнопольного метода - повышенная контрастность изображения. Пользуясь темнопольным методом, можно более отчетливо определить принадлежность рассматриваемого материала к кристаллическому или аморфному классу веществ, что весьма важно при распознавании гидратированных новообразований и компонентов смеси. Он позволяет установить связь между электронно-микроскопическим изображением данного участка объекта и его электронограммой.

Косвенные методы широко распространены в электронной микроскопии; при этом исследуется не сам объект, а копия (слепок) с его рельефа - отпечаток, реплика.

Интерпретация изображения, являющаяся одним из наиболее сложных вопросов в электронно-микроскопическом исследовании, еще более затрудняется при использовании косвенных способов. Затруднение частично устраняется, если при помощи специальной методики производить развертку реплики, позволяющую контролировать изучаемый микроучасток. Подлежащий исследованию шлиф просматривается в обычном световом микроскопе, и нужное место очерчивают алмазным отметчиком. С размеченного шлифа приготавливают реплику обычными методами.

4.2.2. Приготовление препаратов

Приготовление прозрачных препаратов. Способы препарирования объектов определяются типом исследуемого вещества также целью и задачами опыта. Толщина прозрачного препарата должна быть около 0,01 мкм для плотных объектов при ускоряющем напряжении 50-100 кВ.

Сетки и диафрагмы. Препарат исследуемого материала вносят в микроскоп на сетке или диафрагме, которые помещают в патрончик объектодержателя. Обычно применяют плетеную медную сетку с 10000 отв/см^2 , из которой специальным пробойником вырезают кружки необходимого диаметра. Реже

применяют диафрагму, представляющую собой круглую металлическую пластинку диаметром 2 или 3 мм, в центре которой имеется отверстие диаметром 0,1-0,2 мм.

Пленки-подложки. При прямом методе исследования объект помещают на пленку-подложку, роль которой аналогична предметному стеклу в световой микроскопии. Пленки должны быть достаточно прочными и не иметь заметной собственной структуры при применяемом увеличении. Приготавливаются они как из органических, так и неорганических веществ: коллодия, формвара, цапонлака, кварца, оксида алюминия, угля, металлов и т. п.

Органические пленки более просты в изготовлении, чем неорганические. Их готовят путем нанесения вещества на поверхность дистиллированной воды, налитой в сосуд диаметром около 170 мм. Чаще всего применяют 1,5%-ный раствор коллодия или нитроклетчатки в амилацетате. Вследствие небольшого поверхностного натяжения капля быстро растягивается по поверхности воды. Через несколько минут после испарения амилацетата пленка высыхает. Толщина пленки зависит от размера капли и не должна превышать $2 \cdot 10^{-8}$ - $3 \cdot 10^{-7}$ м. Для 1,5%-ного раствора лака такая пленка получается при объеме капли, равном примерно $0,05 \text{ см}^3$. Пленку подхватывают на вырубленные металлические сетки, осторожно срезая иглой по краям излишки пленки. Сетку с пленкой подсушивают в течение 1 ч под стеклянным колпаком на фильтровальной бумаге.

Неорганические пленки готовят методом испарения - конденсации или напыления в вакууме.

Угольные пленки получают методом испарения угля в вакууме. Для этого два спектрально чистых угольных стержня диаметром 8-9 мм приводят в соприкосновение и пропускают через них ток силой 20-50 А. На расстоянии 9-10 см от точки соприкосновения стержней под углом 90° устанавливают пластинку из каменной соли (слюды или стекла). Через 20 с напыления пластинку с напыленной пленкой берут пинцетом за боковые стороны и осторожно опускают в дистиллированную воду под углом 30° к поверхности. По мере опускания пленка постепенно отделяется, всплывает на поверхность воды и

вылавливается на сетку. Толщина угольной пленки должна составлять 5-20 нм.

Кварцевые пленки готовят также напылением в вакууме на рентгеновскую пленку. Испарение кварца производят на вольфрамовой спирали при температуре около 1700°C. Толщина кварцевой пленки должна составлять 10-20 нм. Отделение кварцевой пленки-подложки от рентгеновской также осуществляют методом растворения последней в ацетоне.

Аналогичным образом, но при несколько иных электрических параметрах готовят пленки из титана и некоторых других металлов.

Приготовление реплик с поверхностей массивных объектов. Реплику готовят из материала, который не имеет при данном увеличении собственной структуры, прозрачен для электронов и не разрушается под их воздействием в вакууме. Слепки должны быть тонкими и точными. Существует много методов и материалов для приготовления реплик, в исследованиях же строительных материалов наиболее широкое распространение получили следующие.

Одноступенчатые реплики. При исследовании вяжущих веществ отпечатки рельефа поверхности получают преимущественно с помощью лака, кварца и угля.

Лаковые реплики. На тщательно подготовленную поверхность образца наносят при помощи стеклянной палочки каплю лака, которая при покачивании образца растекается, образуя пленку. Избыток лака отбирают фильтровальной бумагой. Целесообразная толщина пленки (5-7) $\cdot 10^{-8}$ м (500-700 Å). Пленку высушивают на воздухе в вертикальном положении, после чего ее отделяют от поверхности образца. Для этого на пленку наносят по каплям подогретый на водяной бане 10-20%-ный раствор желатины в воде, который постепенно (через 10-12 ч) затвердевает, образуя жесткую корочку. После этого корочку желатины с прочно сцепившейся с ней лаковой пленкой отделяют от поверхности образца растворением в горячей дистиллированной воде. При этом реплику помещают в воду желатиновым слоем вниз. Длительность полного отмывания пленки не менее 30-40 мин, затем лаковую пленку осторожно вылавливают сеточкой и переносят во второй сосуд с подогретой

водой, где она промывается. Промытую пленку-реплику вылавливают сеточкой и высушивают под стеклянным колпаком на фильтровальной бумаге.

Хорошие реплики получают и при применении вместо лака 1%-ного раствора коллодия в амилацетате или 0,5-1%-ного раствора формвара в диоксане.

Угольные реплики аморфны, химически малоактивны, прочны, что очень ценно. При их изготовлении объекты с тщательно подготовленной поверхностью укрепляют с помощью пластилина на предметном стекле так, чтобы препарируемая поверхность была параллельна плоскости стекла. Предметное стекло помещают в установку для напыления и размещают его так, чтобы препарируемая поверхность образцов находилась под углом $10-45^\circ$ по отношению к напылительному устройству и на расстоянии от центра последнего около 10 см. Оптимальный угол напыления изменяется в зависимости от размера частиц и характера рельефа исследуемой поверхности. В качестве напылителя используют два спектрально чистых угольных стержня диаметром 8-9 мм, которые приводят в соприкосновение двумя острыми концами лишь после достижения требуемого вакуума под колоколом. При токе силой порядка 30 А длительность напыления составляет около 20 с. Толщина угольной пленки-реплики должна составлять 10-30 нм. Отслоение угольной пленки от поверхности образца производят с помощью желатины в той же последовательности, что и при изготовлении лаковой реплики. Возможно и растворение образца в соответствующем растворителе.

На свежий скол образца напыляется угольная или платиноугольная пленка. После напыления образец помещают на поверхность слабого раствора HCl и выдерживают до тех пор пока он не станет прозрачным. Для растворения оставшегося слоя образец помещают на поверхность слабого раствора HF. Если сверху пленка не мокрая, то ее вылавливают на сетку и промывают в воде. Затем сушат над нагретой поверхностью так, чтобы реплика не растрескалась. Если же сверху пленка мокрая, то, чтобы избавиться от этих продуктов растворения, необходимо предварительно высушенную (чтобы ее не разорвало) реплику поместить в петролейный эфир, а затем ацетон. После того как

реплика высохнет она готова для электронно-микроскопического исследования.

Кварцевые реплики приготавливают из-за их высокой контрастности, хотя способ их получения не легкий. Тонкомолотый кварц смешивают с 10%-йым раствором коллодия в амилацетате (для повышения клейкости массы) и помещают в держатель нагревателя-испарителя установки для напыления. Препарируемую поверхность образца устанавливают горизонтально над испарителем. Кварц нагревают до 1700°C двухступенчато, что обеспечивает более равномерное его испарение. Оптимальная толщина кварцевой реплики 20-30 нм. Отслаивают ее от поверхности образца также с помощью желатины.

Реплики с порошков. Порошки материалов наносят на стеклянную пластинку, покрытую тонким слоем 5%-ного раствора коллодия. При этом стремятся, чтобы частички смачивались раствором на $1/3$ - $1/2$ своей высоты. После застывания коллодия порошок (если он растворим) растворяют в воде или другом растворителе и с коллодиевого отпечатка получают углеродную или кварцевую реплику.

По другому - методу вначале приготавливают пленку-подложку: на тонкую пластинку из монокристалла NaCl под прямым углом напыляют угольный порошок, а затем слой золота толщиной до 5 нм; пластинку опускают (под углом) в воду для растворения соли; отделившуюся угольно-золотую пленку вылавливают на сетку и затем из нее вырубают мелкие сетки для просмотра под микроскопом. Исследуемый порошок истирают в агатовой ступке в виде спиртовой суспензии; каплю суспензии помещают на стеклянную пластинку и после ее растекания платиновой петлей из нее берут небольшую пробу, которую помещают на угольно-золотую пленку-подложку.

4.2.3. Исследование материалов

Определение размера зерен. С помощью электронного микроскопа весьма точно определяют размеры зерен в диапазоне 0,001-1 мкм. В современных электронных микроскопах, подключенных к компьютеру, размер частиц определяется

автоматически в соответствующих размерах и единицах (мкм, нм, Å).

На рис. 4.5 представлены электронные снимки структуры силикатного и керамического кирпичей с указанием размера частиц в мкм, выполненные с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) увеличенные в 7500 и 5000 раз. Снимки сделаны из ровного излома образцов на основе песчаника и извести (а) и аргиллита, обожженного при 900 °С. На снимках конкретно указаны размер частиц в мкм и длина участков в нанометрах.

На полученных электронных снимках определяют диаметр зерен и число зерен данного диаметра. Подсчитывают обычно очень небольшое число зерен по отношению к их общему количеству. При этом сначала строят интегральную кривую распределения: для каждого дискретного диаметра зерен (ось абсцисс) по ординате откладывают количество зерен (в %) большего диаметра, т.е. используют понятие ситового анализа: если каждому диаметру по абсциссе соответствует диаметр ячейки какого-либо сита, то по ординате откладывают количество частиц, прошедших через это сито. Кривую распределения частиц по размерам получают путем дифференцирования интегральной кривой. При определении размера частиц данным методом необходимо определить погрешность измерений.

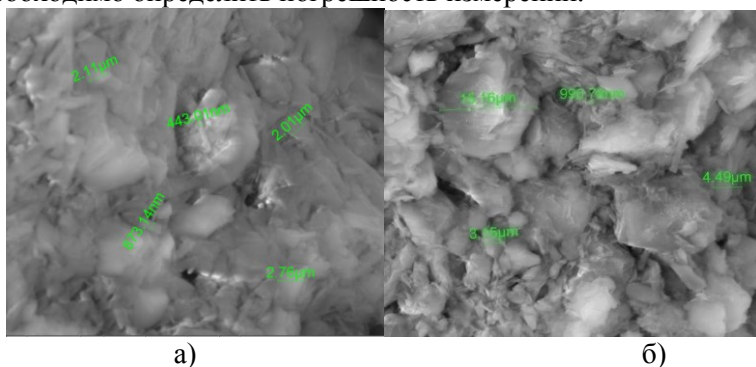


Рис. 4.5. Микроструктура образцов силикатного (а) и керамического (б) материалов с определением размера частиц на растровом электронном микроскопе (РЭМ) при увеличении 7500 и 5000 раз.

Изучение структуры материалов. Электронная микроскопия позволяет точно исследовать структуру твердых материалов. Высокая разрешающая способность приборов раскрывает взаиморасположение основных составляющих материалов на микроуровне.

Современные электронные микроскопы методом среза поверхности твердого тела (толщина около 0,1 мкм) способны представить истинную физическую структуру частиц.

На рис. 4.6. приведена структура материала на основе золы и извести, где структура материала рыхлая и пористая, между частиц больше щелевые пустоты. Выявлено, что объемная масса материала 1,31 г/см³, что свидетельствует о высокой внутренней пористости материала. На рис. 4.6 четко видны круглые зольные гранулы, которые соединены с другими составляющими точечно. Внутри материалы пустоты сообщающиеся. Внутренняя пористость материала в пределах 45-48 %. Известковое связующее присутствует между более крупных частиц в виде цементирующего вещества. Содержание связки явно недостаточное. Между составляющими материала зафиксированы широкие открытые пустоты. Структура характерна для пористых материалов на основе минерального связующего и тонкодисперсного заполнителя.

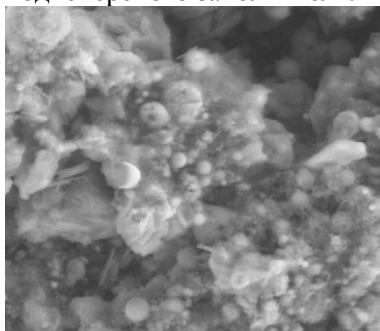


Рис. 4.6. Микроструктура материала на основе золы и извести.
Увеличение 2000 раз.

Совершенно другая плотная структура наблюдается у керамического черепка на основе легкоплавкой сукпакской глины после обжига при 1100 °С (рис. 4.7). Глинистые минералы после

аморфизации и разложении совместно с железистыми соединениями (FeO) образуют жидкую стеклофазу, которая заполняет межзерновые пустоты и склеивает более тугоплавкие частицы. Многие мелкие частицы тугоплавких элементов попадают в расплав. Пористость материала в пределах 16-18%. Структура характерна для плотноспеченных керамических материалов.

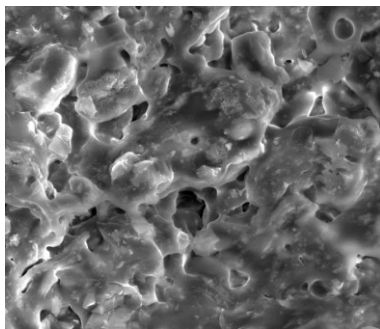


Рис. 4.7. Микроструктура керамического черепка на основе легкоплавкой глины после обжига при 1100 °С. Увеличение 2000 раз.

Следует отметить, что при исследовании структуры материалов важное значение имеет величина увеличения снимка, т.е. разрешающая способность прибора. При изучении структуры многих твердых строительных материалов оптимальной величиной является 2500-3000 раз. Многое еще зависит от задачи исследования.

5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА И ХАРАКТЕРИСТИК ДИСПЕРСНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

Многие сырьевые материалы (глина; песок) для производства строительных изделий и сами строительные материалы (вяжущие вещества) состоят из большого числа мелких тонкодисперсных частиц. Кроме того, при производстве различных строительных материалов исходные сырьевые материалы подвергаются дроблению и помолу, чтобы повысить химическую активность материалов при последующих технологических переделах. Для многих сыпучих материалов (песок, гравий) необходимо определить зерновой состав сырья, что позволяет определить оптимальный расход связующих веществ. При помоле исходного сырья целесообразно узнать до какой степени необходимо измельчить материал, с учетом технологических требований и энергетических затрат.

Сыпучий материал, состоящий из множеств частиц, характеризуют зерновым или гранулометрическим составом. При гранулометрическом анализе определяют распределение частиц по размерам, а при дисперсионном анализе вычисляют площади удельной поверхности частиц.

Порошок называют монофракционным (монодисперсным), если он состоит из частиц близкого размера. В реальности, сыпучие материалы содержат частицы, размеры которых находятся в определенном интервале. Смешивая различные фракции, получают двух или трехфракционные составы. Подавляющее большинство реальных сыпучих материалов или порошков состоит из частиц разного размера и являются полифракционным (полидисперсным) [12].

Гранулометрический состав порошка характеризуется размером частиц и содержанием частиц с определенным размером частиц (фракция).

Дисперсные измельченные материалы еще характеризуются площадью удельной поверхности, под которой понимают поверхность всех частиц, содержащихся в единице объема. Площадь удельной поверхности измельченных материалов связана со среднеповерхностным размером частиц и

определяется по формуле:

$$S = \frac{6}{\gamma_{\text{ист}} \cdot X_{\text{ср.п}}}$$

где $\gamma_{\text{ист}}$ – истинная плотность материала, г/см³; $X_{\text{ср.п}}$ – среднеповерхностный размеры частиц, мкм.

Гранулометрический состав сыпучих материалов определяют ситовым и седиментационным анализами и лазерными гранулометрами.

5.1. Ситовый анализ сыпучих материалов.

Ситовый анализ является наиболее точным и простым способом определения зернового состава сыпучих материалов. Данный способ основан на определении количества материала, задерживаемого сеткой с отверстиями в свету определенного размера. Метод используют для анализа дисперсных материалов, как гравий (размеры 5-70 мм), песок (0,14-3 мм) и измельченные порошки (размеры 0,04-0,10 мм или 40-100 мкм). Чем меньше размер частиц, тем сложнее проводить точный ситовой анализ.

Для определения зернового состава конкретного сыпучего материала принимается определенный набор сит. Например, для определения зернового состава песка применяется следующий набор сит размерами ячейки 0,14; 0,31; 0,63; 1,25; и 2,5 мм. Для гравия и щебня принимается набор сит размерами ячейки 5; 10; 20 и 40 мм.

Для более тонко измельченных материалов для определения гранулометрического состава принимается набор сит размерами ячейки: 0,040; 0,045; 0,050; 0,063; 0,071; 0,080 и 0,100 мм.

Сита плетут или ткнут из металлической проволоки (стальной, медной, бронзовой). Крупные сита отверстиями более 3 мм изготавливают штампованием из металлических листов. Сита размерами отверстий менее 100 мкм (менее 0,1 мм) получают электрогальваническим способом.

На рис. 5.1 представлен вибростол с набором сит для просеивания сыпучих материалов. Ситовой анализ порошкообразных материалов производится следующим образом. Высушенную до постоянной массы навеску порошка с

конкретной массой (100 г; 1000 г) пропускают через набор сит, закрытых снизу сплошным поддоном и расположенных одно под другим в порядке уменьшения размеров отверстий. Порошок помещают на верхнее сито и встряхивают вручную или при помощи механических устройств. По окончании отсева остатки на отдельных ситах, в том числе и самой мелкой фракции, собранной на поддоне, взвешивают с точностью до 0,01 г на технических весах и рассчитывают зерновой состав в процентах. Поскольку при просеивании возможны потери порошка, то при подсчете фракционного состава рекомендуется брать суммарную массу полученных после анализа фракцией.



Рис. 5.1. Вибростол с параболо сит

Результаты ситового анализа записывают в таблицу 5.1 и также можно представить графически.

Таблица 5.1.
Зерновой состав песка

Остаток на сите с размерами ячеек, мм										Прошло через сито 0,14	
2,5		1,25		0,63		0,31		0,14			
г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%

Наряду с сухим просеиванием материалов, для тонкодисперсных порошков применяют мокрый способ, где исходные измельченные материалы перемешивают с водой и полученную жидкую суспензию пропускают через набор сит. Оставшийся на сите материал тщательно смывают в посуду, высушивают и взвешивают с точностью до 0,01 г. Мокрый способ удобен для определения запесоченности глин и каолинов.

При ситовом анализе необходимо учитывать следующие факторы, которые могут исказить результаты:

1. Трение между частицами, возрастающее по мере уменьшения из размеров, препятствует прохождению через сито. Использование вибрации, воды и поверхностно-активных веществ уменьшает трение и ускоряет анализ.
2. Слипание частиц и образование агрегатов возрастает с уменьшением размера частиц и наличием влаги, адсорбированной из атмосферы. Поэтому, сухие анализируемые порошки, особенно высоко дисперсные, не должны содержать воды.
3. Несферические частицы (пластинчатые и игольчатые) могут проскакивать по диагонали в квадратных сетках.
4. Проволоки в ситах способны раздвигаться, поэтому недопустимо надавливать на просеиваемый материал для ускорения анализа.
5. Слишком большая длительность рассева и чрезмерные навески проб при использовании вибрации приводят к самоизмельчению частиц.

Ситовый анализ сухим способом лучше всего производит для дисперсных материалов с размером более 0,1

мм. Слишком мелкие частицы размерами менее 0,1 мм забиваются в ячейках сит и их необходимо очищать.

5.2. Седиментационный анализ (пипеточный метод)

Существует несколько вариантов седиментационного анализа. Большое распространение получил пипеточный метод. Суть его состоит в отборе проб с определенной глубины по прошествии определенного времени, рассчитанного по формуле $\tau = \frac{18h\eta}{g(\rho - \rho_{ж})}$. Пробы высушивают и определяют содержание твердой фазы. Этим способом определяют массу частиц, размер которых меньше или равен рассчитанному для данного времени и глубины отбора пробы, т. е. выход по минусу Q.

Оборудование и материалы: пипеточный прибор, стеклянные цилиндры емкостью 1 л – 2 - 6 шт., бюксы – 10 - 20 шт., стеклянная палочка с резиновым диском, секундомер, аналитические весы, сушильный шкаф, термометр, фарфоровая ступка с пестиком, колба с обратным холодильником, чашки фарфоровые, песочная баня, сита № 1 и № 0063, дистиллированная вода, раствор пирофосфата натрия.

Пипеточный прибор (рис. 5.2) состоит из специальной пипетки 4. В верхней части пипетки имеется баллончик 6, выше которого нанесена черта, отмечающая определенный объем, чаще всего 25 см³. Отбор пробы производят, используя разрежение в аспираторе 10, создаваемое за счет перетекания воды через кран 11 в сосуд 12. Глубину отбора проб на пипетке отмечают круговой меткой или используют для этого тонкое кольцо из резинового шланга. Нижний конец пипетки содержит несколько горизонтально расположенных отверстий для засасывания пробы суспензии. Ослабив муфту 5 и передвигая ее вдоль штанги 3, осторожно, чтобы не перемешать суспензию, опускают пипетку точно по оси цилиндра 2 с суспензией на глубину отбора пробы. Цилиндры 2 диаметром 60±2 мм с суспензией анализируемого материала объемом 1 л устанавливают на вращающийся вокруг штанги 3 столик 1. При закрытом кране 7 поворачивают трехходовой кран 9 так, чтобы пипетка сообщалась с аспиратором 10. Пипетку заполняют суспензией строго до метки, расположенной выше баллончика,

и поворачивают кран 9, чтобы пипетка не сообщалась ни с аспиратором 10, ни с атмосферой. В случае заполнения пипетки суспензией выше метки не допускается выливать избыток снова в цилиндр. После извлечения пипетки избыток можно слить в другой сосуд.

Ослабив муфту 5, осторожно извлекают пипетку из цилиндра, обтирают ее снаружи полотенцем, подставляют под нее бюкс и, повернув кран 9 так, чтобы пипетка сообщалась с атмосферой, выливают суспензию. Бюксы предварительно помечают, высушивают до постоянной массы и взвешивают на аналитических весах с точностью 0,0001 г. Частицы, оставшиеся на внутренних стенках пипетки, смывают в тот же бюкс водой из сосуда 8, кратковременно открывая кран 7. Затем кран 7 закрывают, а трехходовой кран 9 поворачивают так, чтобы пипетка не сообщалась ни с аспиратором 10, ни с атмосферой. Оставшиеся капли жидкости выжимают из пипетки, нагревая рукой баллончик 6.

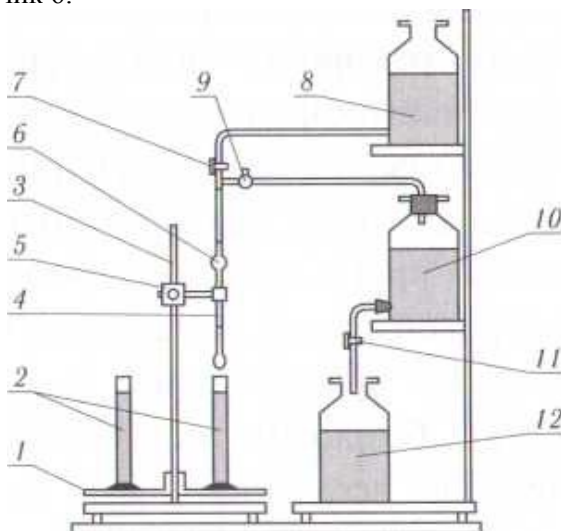


Рис. 5.2. Схема пипеточного прибора для седиментационного анализа

1 – стол, 2 – цилиндр, 3- штанга, 4 – пипетка, 5 – муфта, 6 – баллончик, 7 - кран, 8- бюкс водой, 9- кран трехходовой, 10- аспиратор, 11- кран, 12- сосуд

Учитывая, что отбор проб надо проводить достаточно быстро, целесообразно провести тренировку с цилиндром, заполненным не суспензией, а дистиллированной водой.

Для правильного анализа большое значение имеет подготовка исходной пробы материала. При анализе тонкодисперсных фракций в глинах от средней пробы отбирают навеску не менее 100 г, разминают ее в фарфоровой ступке, просеивают через сито № 1, сушат до постоянной массы при 105 - 110°C в сушильном шкафу и охлаждают в эксикаторе. Около 10 г полученного материала взвешивают на аналитических весах, помещают в коническую колбу вместимостью 0,5 л, добавляют в качестве стабилизатора суспензии 10 мл раствора пирофосфата натрия с концентрацией 40 г/л и кипятят с обратным холодильником в течение 1 ч, считая с момента закипания (для бентонитовых и содержащих карбонат глины количество пирофосфата натрия удваивают).

Охлажденную до комнатной температуры суспензию пропускают через сито № 0063. Сито помещают в стеклянной воронке над цилиндром 2. Остаток на сите промывают водой из промывалки, слегка растирая пальцем в резиновом напальчнике, пока промывная вода не станет прозрачной. С помощью промывалки остаток на сите полностью переносят в фарфоровую чашку, сушат его до постоянной массы и взвешивают на аналитических весах.

Объем суспензии в цилиндре доводят доливанием дистиллированной воды до 1000 см³. Температуру измеряют термометром, опущенным в поставленный рядом литровый цилиндр с водой. При длительном времени отбора проб за температуру опыта принимают среднее между температурой начала анализа и взятия соответствующей пробы.

Перед началом опыта суспензию тщательно перемешивают специальной мешалкой, состоящей из стеклянной палочки, на конце которой закреплен резиновый диск. Для перемешивания производят 60 качаний в течение 1 мин. Последнее движение мешалки вверх осуществляют замедленно и в момент появления плоской части мешалки на поверхности включают секундомер.

Время отбора рассчитывают заранее по формуле

$$Q = \frac{\ln(I_0/I_r)}{\ln(I_0/I)} \cdot 100.$$

Рекомендуют отбирать пробы для частиц размером 50 мкм с глубины 250 мм, 10 и 5 мкм -100 мм, 1 мкм – 50 - 70 мм. Пробы отбирают параллельно из двух цилиндров, выпаривают на водяной бане, затем высушивают в сушильном шкафу при 105-110°C до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Если расхождение между параллельными определениями превышает 3%, то испытания повторяют. Результаты записывают в табл. 5.2.

Таблица 5.2.

Наименование порошка Исходная проба, высушенная до постоянной массы, г Остаток на сите №0063, г,%								
Номер бюкса	Размер определяемых частиц, мкм	Глубина отбора пробы, мм	Температура, °C	Время отбора пробы, с	Масса, г			Содержание частиц, %
					Сухой бюкс	Бюкс с высушенной пробой	Высушенная проба	
1	2	3	4	5	6	7	8	9

5.3. Лазерные анализаторы

Гранулометрический состав тонкодисперсных материалов лучше всего определить с помощью современных гранулометров, где используют дифракцию лазерного луча на частицах суспензии.

На рис. 5.3. представлен общий вид лазерного гранулометра.



Рис. 5.3. Лазерный гранулометр

Для измерения гранулометрического состава порошка достаточно 1 г. При ультрадисперсных материалах можно анализировать 10-50 мг. Измерение можно проводить как в жидкости, так и в потоке газа при циркуляции пробы через измерительную ячейку. При проведении анализа в потоке воздуха обычно необходимо около 20 см^3 сухого порошка.

Схема определения, дифракция света на частицы и принцип работы гранулометра показана на рис. 5.4.

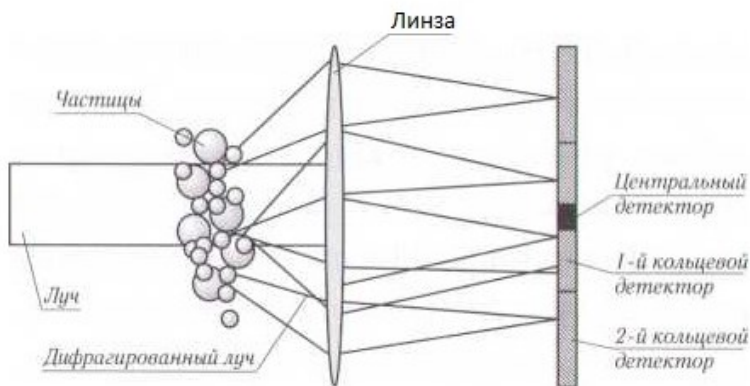


Рис. 5.4. Принцип действия лазерного гранулометра

Дифракционная картина, образующаяся после прохождения лазерного луча через суспензию, расшифровывается с помощью многоканальных детекторов, измеряющих угол отклонения луча и соответствующую ему интенсивность. Метод лазерной гранулометрии основан на известных физических законах, то для проведения анализа не требуется калибровка прибора. Минимальный размер частиц определяется длиной волны используемого лазера. Применяют гелий-неоновые лазеры с длиной волны 623,8 нм.

При анализе частиц меньшего размера искажения в дифракционную картину вносят коэффициент абсорбции и коэффициенты преломления пробы и окружающей дисперсионной среды.

Результаты анализа компьютерная программа выдает в виде таблиц и графиков распределения частиц по размерам. На рис. 5.5 приведена кривая распределения частиц тонкоизмельченного песка в зависимости от размера частиц.

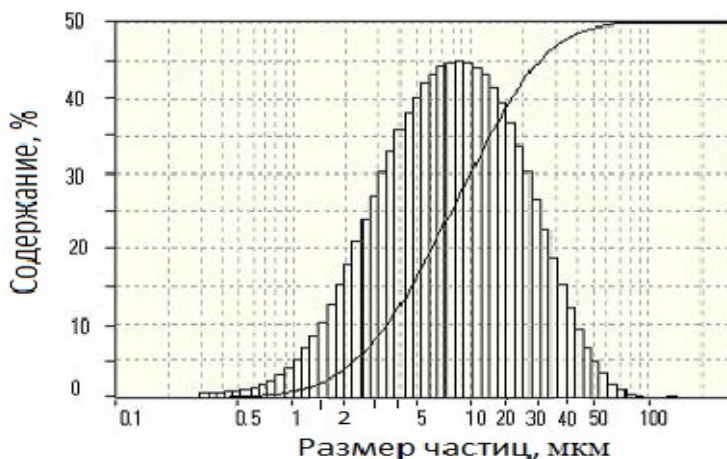


Рис. 5.5. Кривая распределения частиц тонкоизмельченного песка

По характеру кривой можно установить, что в измельченном песке преобладают частицы размерами 3-30 мкм.

Лазерные гранулометры позволяют проводить экспресс-анализ частиц размером от 0,10 до 500 мкм (0,5 мм) в жидкой среде, в воздушной от 0,80 до 1000 мкм.

5.4. Определение удельной поверхности тонкодисперсных материалов.

Как известно, дисперсность сыпучих и тонкодисперсных материалов оценивается по площади удельной поверхности. Для этого применяют приборы, связанные с воздухопроницаемостью порошков или адсорбцией мономолекулярного слоя на поверхности твердых частиц.

Выявлено, что использование воздухопроницаемости позволяет измерять только внешнюю поверхность частиц, а адсорбционные методы учитывают и внутреннюю открытую пористость зерен.

Воздухопроницаемость порошков измеряется с помощью прибора Ходакова Г.С. или ПСХ-2. Прибор ПСХ-2 позволяет анализировать порошки с удельной поверхностью меньше $1,5 \text{ м}^2/\text{г}$ или $1500 \text{ см}^2/\text{г}$ для негигроскопических нереагирующих материалов.

Прибор ПСХ-2 (рис. 5.6) состоит из металлической цилиндрической кюветы 7 диаметром 25 мм. В ней установлен диск с отверстиями 8, на который укладывают кружок фильтровальной бумаги и насыпают на него навеску испытуемого материала. Навеску разравнивают легким постукиванием и покрывают сверху вторым кружком фильтровальной бумаги.

В кювету медленно вводят плунжер 6 и, нажимая на него рукой, уплотняют слой порошка. Плунжер имеет внутренний канал и дно с отверстиями для выхода воздуха. На внешнюю сторону кюветы нанесена миллиметровая шкала, а к вырезу упорного диска плунжера прикреплена планка с нониусом. С их помощью измеряют высоту слоя порошка, после чего осторожно извлекают плунжер из кюветы.

Резиновой грушей 2 создают такое разрежение под слоем материала, чтобы подкрашенная вода в манометре 1 поднялась до расширенной верхней части 4 длинного колена манометра. Затем закрывают кран 3 и отмечают по секундомеру

время опускания столба подкрашенной воды между рисками, нанесенными на бюретку 5. Чем выше дисперсность порошка, тем медленнее опускается столб жидкости. Среднее значение получают не менее чем по трем замерам. По термометру, имеющемуся на футляре прибора, отмечают температуру воздуха, при которой проведено испытание.

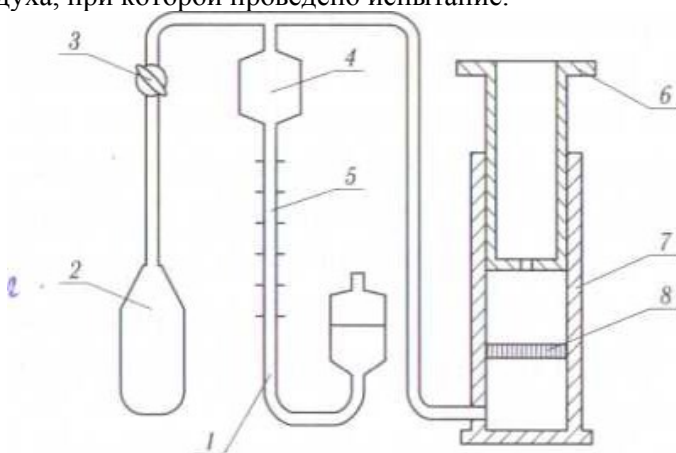


Рис. 5.4. Принципальная схема ПСХ-2

1 - манометр, 2 – резиновая груша, 3 – кран, 4 – манометр, 5 – бюретка, 6 – плунжер, 7 – кювета, 8 – диск с отверстиями

Перед началом работы необходимо проверить, чтобы при поднятии уровня жидкости в длинном колене до расширенного резервуара короткое колено было заполнено жидкостью не менее чем на 1/3 высоты. Для проверки герметичности кювету плотно закрывают резиновой пробкой. После создания разрежения столб жидкости не должен опускаться. Проверяют совпадение нулевых делений нониуса на плунжере и шкалы на кювете. Для этого в кювету кладут два кружка фильтровальной бумаги и вводят плунжер. Если имеется несоответствие нулевых делений, то его отмечают и учитывают при измерении высоты слоя испытуемого материала.

Площадь удельной поверхности $S_{уд}$ ($\text{см}^2/\text{г}$) вычисляют по формуле:

$$S_{\text{уд}} = K \frac{M\sqrt{\tau}}{m}$$

где K — постоянная прибора для той пары рисок, между которыми измеряли падение столба жидкости (содержится в паспорте прибора); τ - время падения столба жидкости, с; m - масса пробы, г; M - коэффициент, зависящий от толщины слоя порошка h , см, и температуры воздуха t , °C, и выражаемый в $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}$ (принимается по спец. таблице).

Таблица 5.3.
Значения M ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}$)

Толщина слоя порошка, h , см	Температура, °C						
	15	17	19	21	23	25	30
0,8	65	65	64	64	63	63	62
0,9	143	143	143	142	142	141	140
1	226	226	225	224	224	223	221
1,1	306	305	304	303	303	302	300
1,2	390	389	388	387	386	386	385
1,3	468	467	465	464	463	463	459
1,4	544	542	540	538	537	536	532
1,5	616	614	613	611	609	607	603
1,6	688	686	684	682	680	678	672
1,7	755	753	751	749	747	745	740
1,8	821	819	817	815	813	810	805
1,9	881	879	876	873	871	869	863
2	944	942	939	936	934	932	925
2,1	1005	1002	999	996	993	991	985
2,2	1063	1059	1056	1053	1050	1048	1039
2,3	1117	1114	1111	1108	1105	1102	1092
2,4	1172	1168	1164	1160	1157	1154	1144
2,5	1224	1221	1217	1213	1209	1206	1197
2,6	1276	1272	1268	1264	1260	1257	1246
2,7	1326	1322	1318	1314	1310	1306	1295
2,8	1376	1370	1366	1362	1358	1354	1342
2,9	1421	1417	1414	1409	1405	1401	1390
3	1467	1463	1459	1455	1451	1447	1432

При определении удельной поверхности грубодисперсных порошков ($<1500 \text{ см}^2/\text{г}$) газопроницаемость достигает больших значений. Поэтому берут большую навеску ($m=10\rho$, а не $3,33 \rho$) и измеряют время опускания столба манометра между рисками 3 и 4. Величину M определяют для слоя порошка, равного $h/3$, а площадь удельной поверхности рассчитывают по формуле:

$$S_{\text{уд}} = 1,73KM \frac{\sqrt{\tau}}{m}$$

Средний диаметр зерен материала (мкм) можно вычислить по формуле:

$$d=60000/\rho S_{\text{уд}}$$

где ρ – кажущаяся плотность зерен, $\text{г}/\text{см}^3$; $S_{\text{уд}}$ – площадь удельной поверхности, $\text{см}^2/\text{г}$.

6. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ РАЗМЕРОВ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Изделия из строительных материалов в процессе их твердения и эксплуатации претерпевают определенные деформации, связанные с температурой наружного воздуха, что вызывает увеличение объема, и усадку изделий.

Большинство строительных материалов (кроме гипса) в процессе твердения подвержены усадочным деформациям, связанным в основном с удалением содержащейся в них воды.

Необходимо отметить, что все строительные материалы деформируются под нагрузкой. При этом они подвергаются как упругому, так и пластическому деформированию. Причем, если нагрузка поддерживается длительное время, они испытывают деформации медленно нарастающие во времени. По устранении нагрузки обратимая часть деформации исчезает, необратимая остается навсегда.

В данном разделе рассматриваются деформации, возникающие без приложения нагрузки, так называемые самопроизвольные деформации – усадка и удлинение, зависящие, главным образом, от температуры окружающей среды и от влажности.

Затвердевшие строительные материалы являются телами пористыми и легко принимают и отдают определенное количество воды. Принятие воды сопровождается увеличением объема материала, называемым набуханием. При отрицательных температурах (ниже 0 °С) объемные изменения достигают больших величин, что связано с увеличением объема воды при переходе в лед (до 9%). При этом в материале развиваются значительные напряжения отчего происходит постепенное разрушение материала.

Значения усадочных деформаций для различных строительных материалов колеблется в значительных пределах. Например, тяжелый бетон характеризуется усадкой 0,4-0,8 мм/м, ячеистый бетон автоклавного твердения – 1,52–2,2 мм/м, пропаренный ячеистый бетон – 2,5-4,0 мм/м.

Индикатор часового типа (рис. 6.1) состоит из цилиндрического корпуса, внутри которого размещена вся

кинематическая система прибора. На лицевой стороне прибора под стеклом располагается кольцевая шкала и большая стрелка для регистрации отчета с ценой деления либо 0,04 мм, либо 0,001 мм.



Рис .6.1. Индикатор часового типа

Для отчета целых оборотов большой стрелки индикатора предусматривается вторая малая шкала со стрелкой.

На рис. 6.2 приведена установка индикаторов при измерении деформаций бетонного образца.

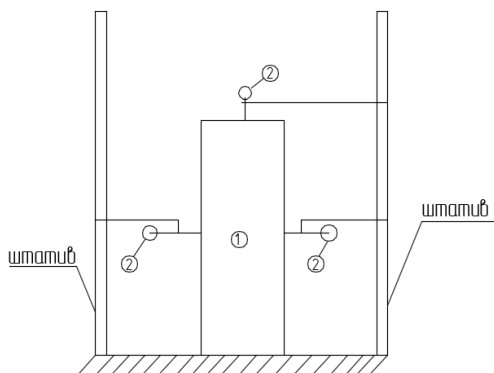


Рис. 6.2. Установка индикаторов при определении линейных изменений бетонного образца.

Изменение линейных размеров и деформации строительных материалов могут измеряться:

1. оптическими компараторами (длинномерами);
2. индикаторами часового типа (дилатометры);
3. тензометрическими приборами

6.1. Определение деформации бетонных изделий при твердении

При твердении на воздухе происходит усадка бетона, т.е. бетон сжимается и линейные размеры изделий сокращаются. Усадка складывается из влажностной, карбонизационной и контракционной составляющих. Как установлено, испарение воды из цементного геля сопровождается сближением его частиц и является причиной влажностной усадки. В этом смысле усадку бетона можно назвать «укорочением» от высыхания. Карбонизация содержащегося в цементном камне гидрата оксида кальция с переходом его в углекислый кальций также вызывает усадку. Обычные измерения дают общую величину усадки бетона, складывающуюся из влажностной и карбонизационной составляющих.

Определение деформаций бетонных изделий при твердении производится на стандартных образцах-кубиках с размерами 150х150х150 мм или на образцах - балочек размерами 600х150х150 мм. Образцы устанавливают на специальный столик. Для измерения изменений линейных размеров бетонных изделий применяют индикаторы часового типа, которые с концами соприкасаются на поверхность изделий. Индикаторы закреплены к штативам и соприкасаются с образцами точно с разных сторон. Индикаторы устанавливаются на неподвижной опоре с упором подвижного измерительного стержня в испытываемую конструкцию.

Применяют индикаторы с ценой деления 0,01 мм и пределом измерения до 50 мм и с ценой деления 0,001 мм и пределом измерения до 1 мм.

Измерение деформаций производится через 3,7, 14, 28 дней, затем через 2,4 и 6 месяцев. Результаты записываются в журнал. По полученным данным можно судить о динамике

изменения деформаций бетонных изделий в зависимости от вида бетона и состава бетонных смесей.

6.2. Дилатометрический метод для определения линейных и объемных изменений керамических изделий при обжиге

При нагревании или охлаждении керамические изделия претерпевают линейные и объемные изменения, что зависит от химико-минералогической основы и температуры обжига.

Для выявления линейных и объемных изменений керамических изделий при обжиге применяют дилатометрический метод.

Для исследования из керамической массы пластическим способом изготавливают образцы – стержни диаметром 5 мм и длиной 50 мм. После сушки до постоянной массы образцы помещают в дилатометр, который состоит из кварцевой трубки, стержня, передающего изменение линейных размеров образца при нагревании на регистрирующий прибор (рис. 6.3). В качестве последнего применяют индикатор часового типа точностью 0,001 мм. Кварцевую трубку помещают в горизонтальную электрическую печь. Температуру в печи измеряют термопарой. Скорость подъема температуры при обжиге должна быть в пределах 3-5 градусов в мин.

Количественно изменение линейного изменения образца при нагревании фиксируется стрелкой индикатора. Значение деформации образца необходимо записывать через каждые 50 градусов, чтобы зафиксировать все изменения и четко получилась динамика изменений.

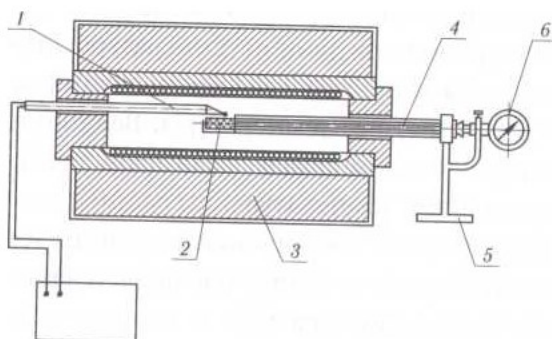


Рис. 6.3. Схема кварцевого дилатометра
1 - термопара; 2 - образец; 3 - теплоизоляция; 4 - кварцевый дилатометр; 5 - стойка для крепления дилатометра и индикатора; 6- индикатор

На основе полученных данных построят дилатометрическую кривую (рис. 6.4)

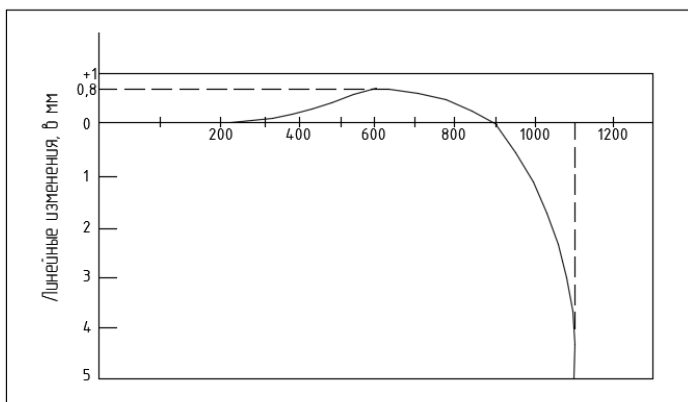


Рис. 6.4. Дилатометрическая кривая образца при нагревании

Анализ дилатометрической кривой показывает, что после 220°C начинается удлинение образца, максимум которого наблюдается в пределах 600°C. Максимальная величина

удлинения 0,8 мм. Затем начинается усадка (укорочение) образца и при 900 °С достигается первоначальный размер образца. При дальнейшем повышении температуры происходит усадка образца и при 1100 °С ее величина достигает до 5 мм, что связано с образованием жидкой фазы в фазовом составе керамической массы.

Дилатометрическим методом, кроме линейного изменения образца при нагревании, определяют температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Его рассчитывают по формуле:

$$\alpha = \frac{(l_t - l_o)}{[l_o(t_l - t_o)]};$$

где, l_o – длина образца при начальной температуре;

l_t – длина образца при конкретной температуре нагревания.

Коэффициент объемного расширения β вычисляют по формуле:

$$\beta = \frac{(V_t - V_o)}{[V_o(t_l - t_o)]};$$

где, V_o и V_t – объемы образцов - первоначальный и при конкретной температуре.

Дилатометрическая кривая используется в качестве исходного материала при разработке состава масс и проектировании режима обжига керамических изделий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие строительных материалов невозможно без исследования минерального сырья, технологий производства и эксплуатационных свойств полученных изделий. Для всестороннего изучения строительных материалов необходимо применять различные физико-химические методы исследований, что позволит раскрыть химико-минералогические основы и структуру материалов.

Дисциплина «Физико-химические методы исследований» входит в цикл специальных дисциплин магистратуры. Данный теоретический и экспериментальный курс является завершающим в ходе подготовки магистрантов в области строительства и имеет важное значение, так как магистратура носит исследовательский характер.

Настоящее учебное пособие позволило систематизировать и обобщить основные физико-химические методы при исследовании строительных материалов.

При этом в работе отражен комплекс методов, применяемых при исследовании различных материалов минеральной основы.

Каждый метод исследования представлен в определенной последовательности, начиная с теоретической сущности, описаны применяемые приборы, установки оборудования, а также приведены методические сведения по выполнению исследования с использованием данного метода.

В приложениях приведены данные химического, минералогического и гранулометрического состава минерального сырья Тувы для производства строительных материалов. Представлены результаты рентгенофазового и термического анализа минерального сырья Тувы, а также структура материалов по результатам электронномикроскопического исследования.

Изучение представленного материала позволит магистрантам на практике более глубоко вникнуть в физическую суть изучаемой дисциплины и владеть методикой выполнения экспериментов с применением конкретного вида метода исследований.

Литература

1. Рыбьев, И.А. Строительное материаловедение : учебное пособие. – Москва : Высшая школа, - 2003. – 701 с. – Текст : непосредственный.
2. Юдина, Л. В. Испытание и исследование строительных материалов : Учебное пособие. – Москва : Издательство АСВ. – 2010. – 232 с. – Текст : непосредственный.
3. Попов, А. Н. Лабораторные испытания строительных материалов и изделий : учебное пособие. – Москва : Высшая школа – 1994. – 188 с. – Текст : непосредственный.
4. Вернигорова, В. Н. Физико-химические основы строительного материаловедения : учебное пособие. – Москва : Издательство АСВ. – 2003. – 136 с. – Текст : непосредственный.
5. Горбунов, Г. И. Основы строительного материаловедения : учебное пособие. – Москва : Издательство АСВ. – 2002. – 168 с. – Текст : непосредственный.
6. Попов, К. Н. Строительные материалы и изделия : учебное пособие. – Москва : Высшая школа, 2002. – 367 с. – Текст : непосредственный.
7. Сидоров, В. И. Химия в строительстве : учебник. – Москва : Издательство АСВ. – 2010 – 344 с. – Текст : непосредственный.
8. Вернигорова, В. Н. Современные химические методы исследования строительных материалов. – Москва : Издательство АСВ. – 2003 – 224 с. – Текст : непосредственный.
9. Горшков, В. С. Тимашев В.В., Савельев В.Г. / Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. / В. С. Торшинов и др. – Москва : Высшая школа. – 1981. - 335 с. – Текст : непосредственный.
10. Миркин, Л. И. Рентгеноструктурный анализ : справочное руководство. – Москва : Наука, - 1986. – 476 с. – Текст : непосредственный.
11. Столбоушкин, А. Ю. Структурно-фазовые превращения в процессе спекания стеновой керамики на основе углеотходов / А. Ю. – Текст : непосредственный // Вестник ТувГУ Сер. Технические и физико-математические науки. – 2016. – Вып 3. – С. 53-62.

12. Практикум по технологии керамики : учебное пособие / Под редакцией И. Я. Гузмана. – Москва : ООО РИФ «Стройматериалы». - 2005. - 336 с. – Текст : непосредственный.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1.

Химический состав сырьевых материалов для производства строительных материалов.

Наименование месторождений	Содержание оксидов, масс %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	п.п.п.
Граниты:										
Чарашское	62,12	16,20	4,65	0,47	3,95	5,47	1,87	3,06	0,17	2,27
Эрзинское	64,84	13,70	3,84	0,24	4,57	4,73	2,14	3,79	0,2411,95	2,46
Хову-Аксынское	62,84	15,73	4,13	0,34	5,43	4,83	1,95	2,84		2,63
Глинистые породы:										
Бий-Хемское	62,72	14,05	4,71	0,71	2,94	1,73	1,03	0,75	0,80	10,47
Красно-ярское	56,63	15,13	6,32	0,47	5,78	2,85	1,88	1,25	0,87	8,35
Онгар-Ховунское	57,15	14,48	5,01	0,89	5,54	2,90	2,18	1,24	0,64	9,62
Сукпакское	54,57	13,64	6,22	0,81	7,09	0,42	1,80	1,61	0,18	9,18
Шагонарское	58,52	14,63	7,10	0,69	5,05	2,52	0,64	1,02	0,45	9,10
Чаданское	62,49	17,82	5,12	0,52	5,21	1,37	2,64	1,94	0,27	6,02
Ак-Хаинское	51,86	16,84	6,93	0,91	5,86	4,11	1,73	1,14	0,31	6,74
Шеминское	61,22	16,24	7,68	0,63	3,603,14	2,58	2,16	1,55	0,08	6,65
Улуг-Ховукское	56,89	16,70	6,24	0,80	3,90	3,00	2,12	0,91	0,60	6,34
Шуйское	54,02	16,67	8,26	0,97	4,88	3,21	2,01	2,85	0,44	6,57
Холчукское	56,01	15,89	5,11	0,36		2,14	2,95	2,10	0,32	7,93
Сарыг-Хаинское	45,02	39,80	0,14	0,31			0,20		0,26	13,80
Известняки:										
Хайыраканское	0,55	0,14	0,15		54,12	0,38				43,47
Чаданское	0,12	0,21	0,20		53,86	0,97				43,34
Хову-Аксынское	1,12	1,09	0,76		54,47	0,88				43,65
Барунское	0,32	0,37	0,28		54,76	0,67				42,89

Ондумское	1,62	0,68	0,76		30,84	24,27				43,06
Медведевское	0,64	0,25	0,18		33,25	21,73				43,87
Природные гипсы:										
Ак-Талское	2,51	0,87	0,16		31,57	0,67			43,61	21,30
Мугур-Аксынское	1,43	1,03	0,18		30,16	0,43			42,84	20,84
Пески:										
Кызылское	63,09	13,64	6,84	0,81	6,75	3,63	1,54	2,71	0,21	0,61
Шагонарское	66,57	13,86	4,89	0,19	5,85	2,89	2,07	2,45	0,10	1,04
Кварцит:										
Оттук-Дашское	92,48	1,86	2,38	0,26	0,34	0,38	0,25	0,21		
Серпентинит:										
Ак-Довуракское	37,14	5,17	6,54	0,21	1,17	38,34	0,21	0,19		10,83
Зола-унос										
Кызылская ТЭЦ	47,21	18,07	7,50		5,96	2,12	1,13	0,84		17,25
Песчаники (вскрышные породы угледобычи)										
Каа-Хемское	62,72	10,84	4,03		2,95	1,94	1,84	0,74		0,87
Чаданское	69,47	1,94	5,84		3,07	1,34	1,84	1,07		0,71
Аргиллиты (вскрышные породы)										

угледобычи)										
Каа-Хемское	62,05	12,58	6,83	0,21	1,04	2,29	1,76	1,89		10,25
Усть-Элегестинское	61,75	12,83	7,37	0,64	2,01	2,34	1,94	1,97		12,31
Чаданское	62,23	11,67	7,25	0,53	3,13	1,64	2,14	1,65		10,38
Глиежи										
Чаданское	72,10	13,20	7,79	0,14	1,89	1,34	1,94	0,48		0,21
Цеолитсодержащие породы										
Каменное	60,43	11,64	6,12	0,40	5,45	1,92	2,49	1,89		10,47
Сушское	60,21	12,32	8,14	0,25	6,50	3,30	3,50	2,11		11,30
Кызыл-Хавакское	62,02	13,01	4,59	0,61	4,36	2,18	1,80	1,54		9,70

Приложение 2.
Дифрактограммы сырьевых материалов Тувы для
производства строительных материалов.

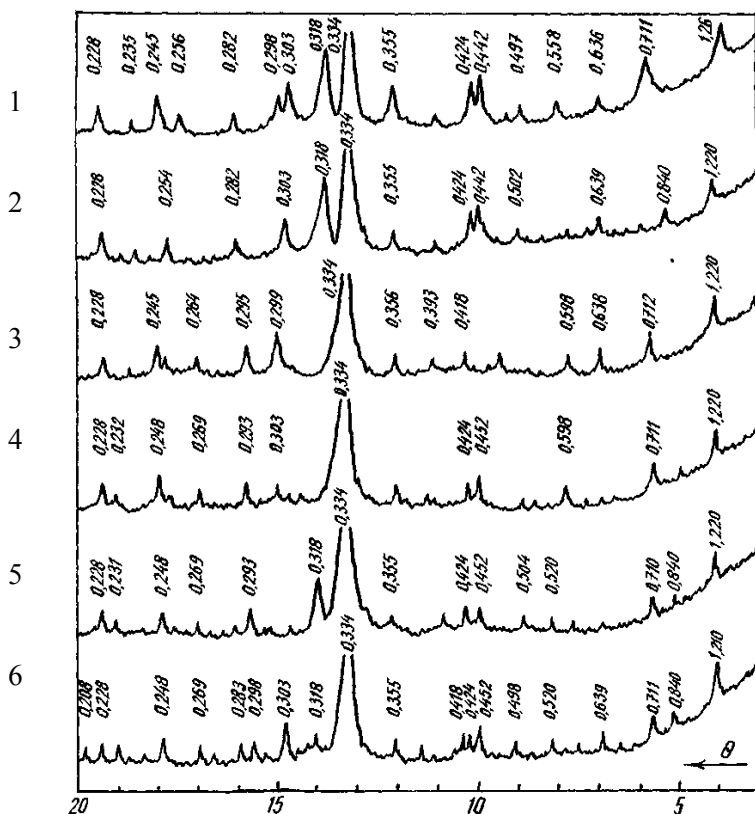


Рис. 1. Дифрактограммы глинистых пород: 1 – онгар-ховунская глина; 2 – красно-ярская глина; 3 – сукпакская глина; 4 – бий-хемский суглинок; 5 – сосновский суглинок; 6 – шагонарский суглинок (межплоскостные расстояния приведены в нм).

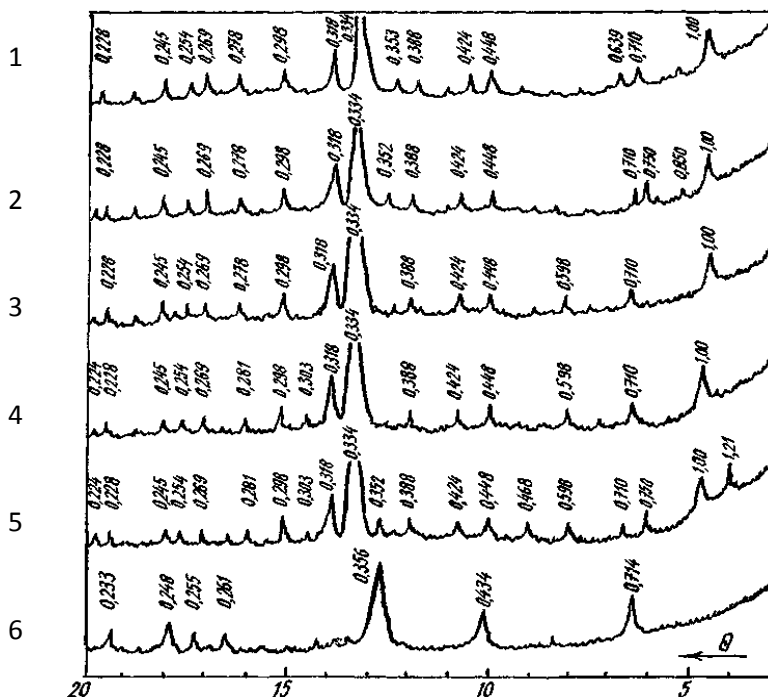


Рис. 2. Дифрактограммы глинистых пород:
 1 – шуйская глина; 2 – шеминская глина; 3 – улу-ховунская глина; 4 – чаданский суглинок; 5 – холчукская глина; 6 – сарыг-хайнские глинистые сланцы (межплоскостные расстояния приведены в нм).

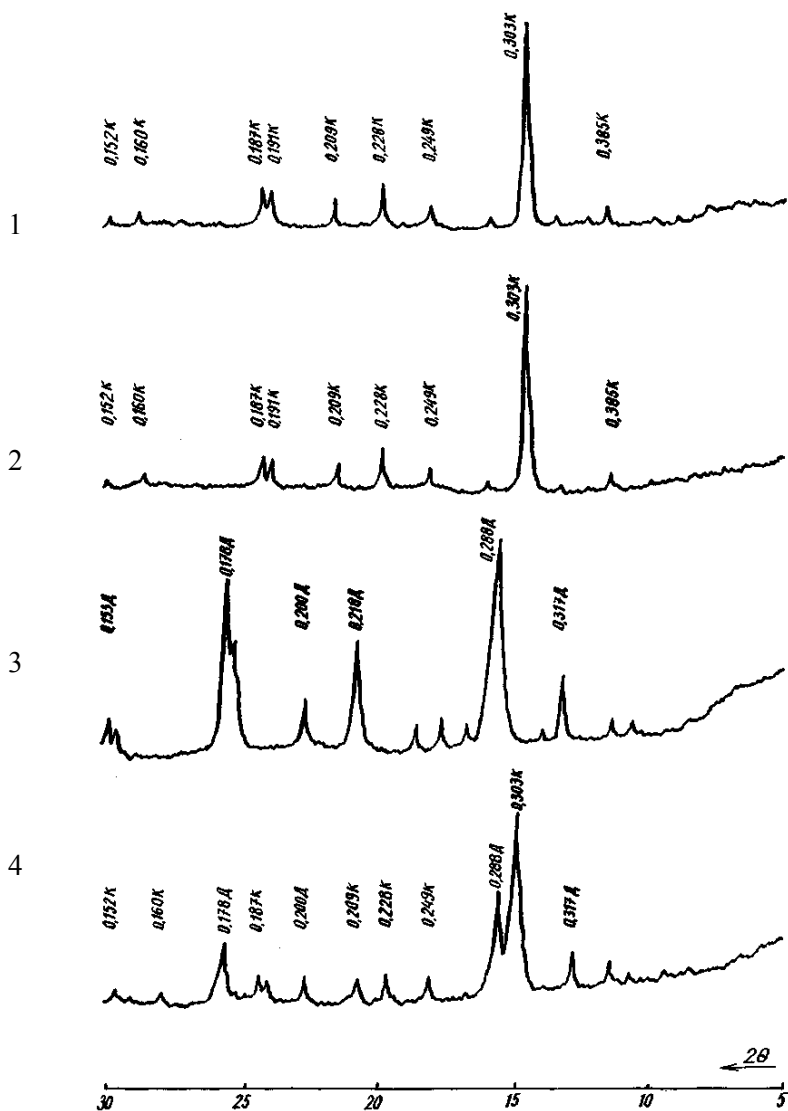


Рис. 3. Рентгенограмма известняков: 1 – хайыраканский; 2 – чаданский;
3 – нарынский; 4 – медведевский
К – кальцит; Д – доломит

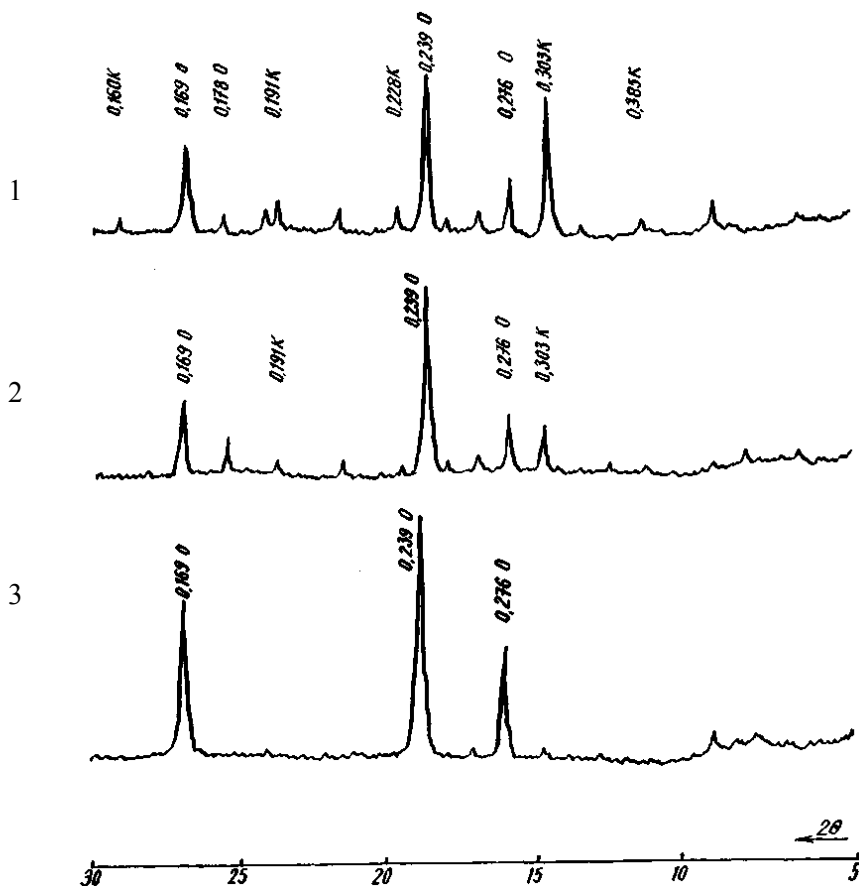


Рис. 4. Рентгенограммы хайыраканской обожженной извести: 1
при 860 °С;
2 – при 920 °С; 3 – при 960 °С;
К – кальцит; Д – доломит

Приложение 3.

Термограммы сырьевых материалов Тувы для производства строительных материалов.

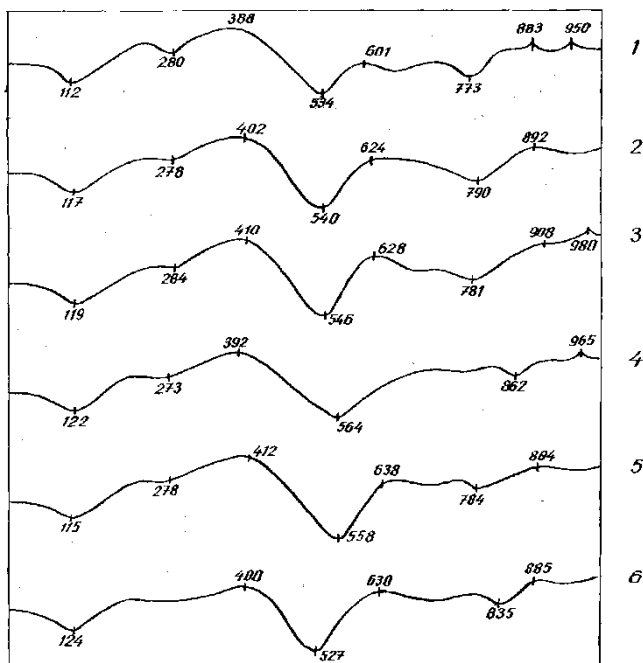


Рис. 5. Термограммы глинистых пород: 1 – онгар-ховунская глина; 2 – красно-ярская глина; 3 – сукпакская глина; 4 – бий-хемский суглинок; 5 – сосновский суглинок; 6 – шагонарский суглинок

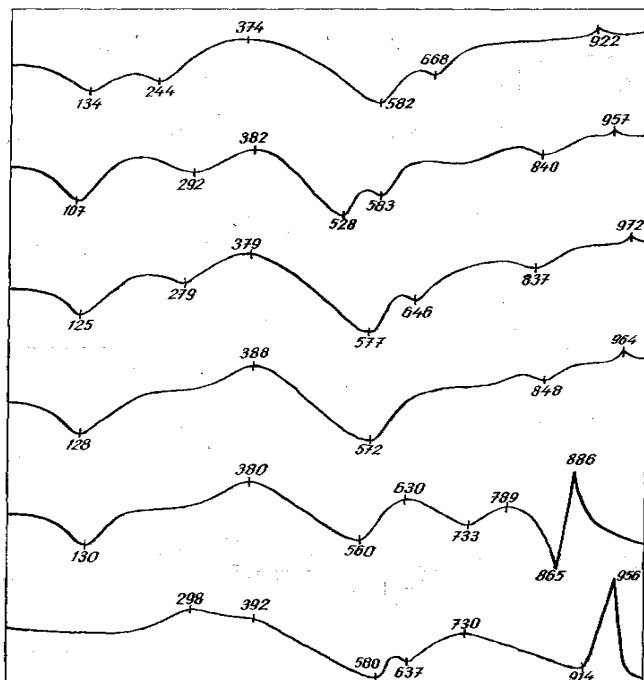


Рис. 6. Термограммы глинистых пород: 1 – шуйская глина; 2 – шеминская глина; 3 – улуг-ховунская глина; 4 – чаданский суглинок; 5 – холчукская глина; 6 – сарыг-хайнские глинистые сланцы

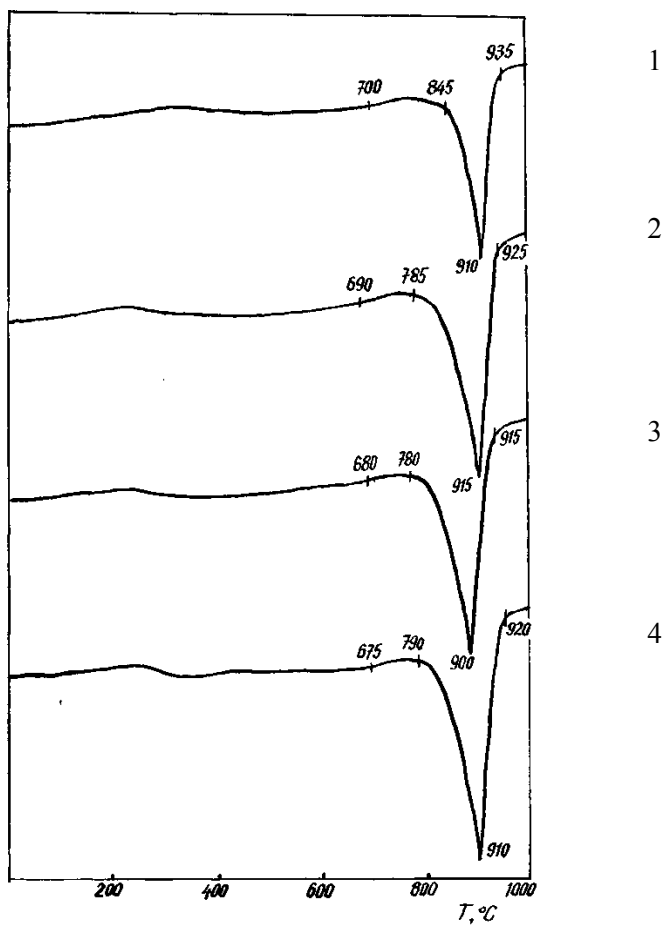


Рис. 7. Термограммы известняков: 1 – хайыраканский; 2 – чаданский; 3 – нарынский; 4 - медведевский

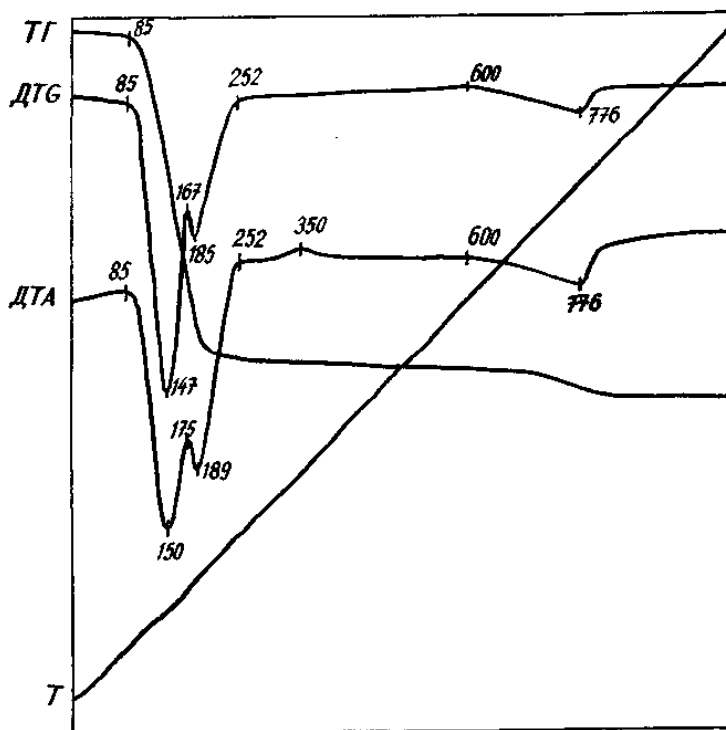


Рис. 8. Комплексная термограмма ак-талского природного гипса

Учебное издание

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Учебное пособие

Составители

**Кара-сал Борис Комбуй-оолович
Биче-оол Начын Михайлович**

Редактор А.Р. Норбу

Дизайн обложки К.К. Сарыглар

Сдано в набор: 19.11.2020. Подписано в печать: 30.11.2020.

Формат бумаги 60×84 $\frac{1}{16}$. Бумага офсетная.

Физ. печ. л. 8,1. Усл. печ. л. 7,5. Заказ № 1644. Тираж 50 экз.

667000, Республика Тыва, г. Кызыл, ул. Ленина, 36

Тувинский государственный университет

Издательство ТувГУ